

VŠB – Technická univerzita Ostrava
Fakulta strojní
Katedra mechanické technologie

Studium vlivu vstupních surovin na vlastnosti nátěrových povlaků

Study of the Size Effect Input Raw Materials on Characteristics Paint Coating

Student:

Aleš Nykl

Vedoucí bakalářské práce :

doc. Ing. Jitka Podjuklová, CSc.

Ostrava 2009

Zadání bakalářské práce

Student:

Aleš Nykl

Studijní program:

B2341 Strojírenství

Studijní obor:

2303R002 Strojírenská technologie

Specializace

70 Strojírenská technologie

Téma:

Studium vlivu velikosti vstupních surovin na vlastnosti nátěrových
povlaků
Study of the Size Effect Input Raw Materials on Characteristics Paint
Coating

Zásady pro vypracování:

1. Prostudujte složení a vlastnosti nátěrových povlaků.
2. Proved'te rozbor současného stavu poznání o použití nanočástic v nátěrových povlacích a jejich vliv na vlastnosti nátěrových povlaků.
3. Navrhněte metodiku experimentálních prací.
4. Proved'te experimentální zkoušky a jejich vyhodnocení.
5. Zpracujte technickou zprávu v rozsahu 25 - 30 stran.

Seznam doporučené odborné literatury:

MOHYLA, M.: *Technologie povrchových úprav kovů*. Učební texty VŠB – TU Ostrava, 2006. 3. vydání. 156 s. ISBN 80-248-1217-7.

BROCK, T., GROTEKLAES, M., MISCHKE, P.: *European Coating Handbook*. Vincentz Verlag, Hannover, Germany, 2000. 410 s. ISBN 3-87870-559-X.

KOLASINSKI, K. W.: *Surface Science. Foundations of Catalysis and Nanoscience*. John Wiley and Sons, LTD, England, 2002. 300 s. ISBN 0-471-49245-0.

Formální náležitosti a rozsah bakalářské práce stanoví pokyny pro vypracování zveřejněné na webových stránkách fakulty.

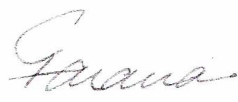
Vedoucí bakalářské práce: **doc. Ing. Jitka Podjuklová, CSc.**

Datum zadání: 29.09.2008

Datum odevzdání: 22.05.2009


prof. Ing. Jiří Hrubý, CSc.
vedoucí katedry




prof. Ing. Radim Farana, CSc.
děkan fakulty

Prohlášení studenta

Prohlašuji, že jsem celou bakalářskou práci včetně příloh vypracoval samostatně pod vedením vedoucího bakalářské práce a uvedl jsem všechny použité podklady a literaturu.

V Ostravě

Podpis studenta.....

Prohlašuji, že

- byl jsem seznámen s tím, že na moji bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. – autorský zákon, zejména §35 – užití díla v rámci občanských a náboženských obřadů, v rámci školních představení a užití díla školního a §60 – školní dílo.
- beru na vědomí, že Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava (dále jen VŠB-TUO) má právo nevýdělečně ke své vnitřní potřebě bakalářskou práci užít (§35 odst. 3).
- souhlasím s tím, že jeden výtisk bakalářské práce bude uložen v Ústřední knihovně VŠB-TUO k prezenčnímu nahlédnutí a jeden výtisk bude uložen u vedoucího diplomové (bakalářské) práce. Souhlasím s tím, že údaje o bakalářské práci budou zveřejněny v informačním systému VŠB-TUO.
- bylo sjednáno, že s VŠB-TUO, v případě zájmu z její strany, uzavřu licenční smlouvu s oprávněním užít dílo v rozsahu §12 odst. 4 autorského zákona.
- bylo sjednáno, že užít své dílo – bakalářskou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití mohu jen se souhlasem VŠB-TUO, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly VŠB-TUO na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše).
- beru na vědomí, že odevzdáním své práce souhlasím se zveřejněním své práce podle zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších předpisů, bez ohledu na výsledek její obhajoby.

V Ostravě :.....

.....

Aleš Nykl

Aloise Gavlase 38/14

700 30 Ostrava - Dubina

ANOTACE BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

Nykl, A. *Studium vlivu velikosti vstupních surovin na vlastnosti nátěrových povlaků*. Ostrava: Katedra mechanické technologie, Fakulta strojní VŠB-Technická univerzita Ostrava, 2009, 57 s. Bakalářská práce, vedoucí: Podjuklová, J.

Bakalářská práce obsahuje teoretickou a praktickou část.

V teoretické části jsou obsaženy faktory mající vliv na stav povrchu kovů, vlastnosti pigmentů, složení nátěrových hmot a pigmentaci v nanotechnologii barev.

Praktická část je zaměřena na vyhodnocení drsnosti povrchu dvou různých jakosti materiálů ATMOFIX S355J2W a KOSMALT E 300 T a propočet teoretického zaplnění mrtvého objemu nerovnosti materiálů.

Výsledkem měření bylo zjištění, že materiál ATMOFIX S355J2W vykazoval menší hodnoty drsností a v případě aplikace nátěrového systému i úsporu nátěrových hmot.

ANNOTATION OF THE THESIS

Nykl, A. *Study of cleanliness effects of the surface of the base material to attributes of protecting layers*. Ostrava: Department of Mechanical Engineering Technology, Faculty of Mechanical Engineering VŠB - Technical University of Ostrava, 2009, 57 p. Thesis, :head: Podjuklová, J.

Theoretical part discusses the factors which have influence on surface features of metal materials, properties of pigments, paint composition and pigmentation in nanotechnology of colours.

Practical part is oriented on the evaluation of the surface roughness of two different qualities of materials (ATMOFIX S355J2W vs. KOSMALT E 300 T) and a calculation of theoretical cavities dead volume filling on the surface of the materials.

Results of the measurements indicate less roughness for the ATMOFIX S355J2W and a paint usage economy in case of application of surface coating system.

OBSAH

SEZNAM POUŽITÉHO ZNAČENÍ.....	8
1. ÚVOD	9
ČÁST A	
2 POVRCH KOVOVÉHO A NEKOVOVÉHO MATERIÁLU	10
2.1 GEOMETRICKÉ VLASTNOSTI POVRCHU	10
2.1.1 Změna struktury povrchu.....	11
2.1.2 Význam a rozdělení povrchových úprav kovů	12
2.2 ROZDĚLENÍ POVRCHOVÝCH ÚPRAV	12
2.2.1 Čištění a úprava povrchu	13
2.2.2 Mechanická úprava povrchu.....	13
2.2.3 Chemická povrchová předúprava	13
3. FAKTORY MAJÍCÍ VLIV NA STAV POVRCHU KOVU	14
3.1 STANOVENÍ VELIKOSTI ČÁSTIC A POVRCHU	14
3.1.1 Rozdělení velikosti částic	15
3.1.2 Kvantitativní hodnocení zrnitosti	16
3.1.3 Měrný povrch práškových látek	18
4. PIGMENTY	18
4.1 HISTORIE POUŽITÍ PIGMENTŮ	18
4.1.1 Přehled použití jednotlivých pigmentů v historii	18
4.2 VLASTNOSTI PIGMENTŮ	20
4.2.1 Barva , barvicí schopnost.....	20
4.2.2 Krycí mohutnost pigmentu	20
4.2.3 Zkoumání pigmentu polarizačním mikroskopem.....	21
4.2.4 Morfologické vlastnosti	21
5. NÁTĚROVÉ HMOTY	24
5.1 SLOŽENÍ NÁTĚROVÝCH HMOT	25
5.1.1 Rozdělení nátěrových hmot	26
5.1.2 Pigmenty v nátěrových hmotách	27
5.1.3 Plnidla a aditiva	28
5.1.4 Finální formy pigmentů	28
5.1.5 Speciální efekty	30
5.1.6 Opticky zjasňující prostředky (OZP).....	31
5.2 VLASTNOSTI PIGMENTU	33
5.2.1 Tepelná stabilita.....	34
5.2.2 Morfologické efekty	35
5.2.3 Vliv pigmentů na mechanické vlastnosti.....	35
5.2.4 Migrace.....	36
5.2.5 Světlostálost pigmentů.....	38
5.2.6 Latentní pigmenty	40
6. NANOTECHNOLOGIE PIGMENTŮ.....	41

6.1	DEFINICE POJMU "NANOTECHNOLOGIE"	41
7.	PRAKTICKÉ VYUŽITÍ NANOTECHNOLOGIE V OBLASTI NANÁŠENÍ BAREV	41
7.1	NANONÁTĚRY S NOVÝMI FUNKCEMI	41
7.2	TRENDY VÝVOJE BAREV A PIGMENTŮ	42
8.	SHRNUTÍ TEORETICKÉ ČÁSTI	43
ČÁST B		
9.	EXPERIMENTÁLNÍ PRÁCE	44
9.1	POSTUP ŘEŠENÍ EXPERIMENTÁLNÍCH PRACÍ:	44
9.2	MATERIÁL POUŽITÝ NA ZKUŠEBNÍ VZORKY	46
9.3	ODHAD POČTU HOMOGENNÍCH ČÁSTI VE TVARU KULÍČEK	52
10.	SHRNUTÍ VÝSLEDKŮ EXPERIMENTÁLNÍ PRÁCE	54
11.	ZÁVĚR	55
SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY		57

SEZNAM POUŽITÉHO ZNAČENÍ

Co	kobalt
Mn	mangan
Ni	nikl
Fe	železo
Cu	měď
Cr	chrom
H	vodík
C	uhlík
O	kyslík
N	dusík
μm	mikrometr- délková míra
nm	nanometr – délková míra
$\alpha \beta \gamma \varepsilon \omega$	řecká abeceda
90°	úhlová míra
A	asfalty
B	polyester
C	celulóza
H	chlórkaučuk
K	silikon
L	líh
O	olej
S	syntetika
U	polyuretan
V	emulze (vodní)

1. Úvod

Ochrana kovových materiálů, předmětů a ocelových konstrukcí před degradačními vlivy atmosférické koroze je stále aktuálním problémem zejména technických oborů a chemických odvětví. V poslední době se zvyšují požadavky na odolnost nátěrů vůči vnějšímu prostředí.

Především se jedná hlavně o odolnost vůči povětrnostním vlivům, dešti, změnám teploty a v neposlední řadě i působení slunečního záření. Těmto požadavkům vyhovují zejména anorganická barviva a pigmenty. U veškerých povlaků jsou nepřijatelné i nepatrné změny barvy. Nežádoucí změny odstínů mohou být způsobeny vlivem slunečního záření, cyklickými změnami teploty, opakovaným mechanickým namáháním.

Nejrozšířenějším postupem povrchové ochrany kovových materiálů je způsob, při kterém je pomocí organických povlaků vytvořených z nátěrových hmot zabezpečena chemická nebo elektrochemická reakce antikorozního pigmentu se samotným kovem nebo s korozním prostředím pronikajícím ochranným organickým povlakem.

Zvýšení mechanických vlastností aplikací vhodných pigmentů se zvyšuje odolnost nátěrů při teplotních změnách a při mechanickém namáhání. Souvislost s ochrannou antikorozní funkcí nátěru mohou pigmenty plnit i ochrannou funkci podkladu. Na bariérovém efektu se mohou silně podílet i použité inertní pigmenty a plniva. Z hlediska ochrany proti korozi jsou tedy kromě chemických a fyzikálních vlivů určující také vlastnosti samotné plninové a pigmentové složky.

Na kvalitu výsledného filmu mají vliv takové faktory, jako je morfologie a distribuce, velikosti částic jednotlivých plniv a pigmentů.

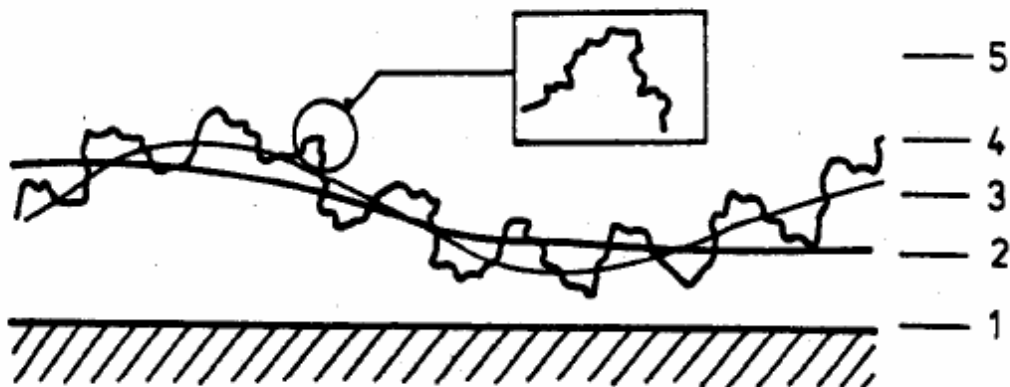
ČÁST A

2 Povrch kovového a nekovového materiálu

2.1 Geometrické vlastnosti povrchu

Zvyšují se nároky na kvalitu povrchu materiálu určených pro další zpracování, zpřísňují se geometrické a rozměrové parametry. Jedním z důležitých parametrů povrchu plechu je mikrogeometrie, tu můžeme ovlivnit vytvořením zvláštního typu morfologie na povrchu plechu.

Mikrogeometrie povrchu na jedné straně prostřednictvím tribologických podmínek ovlivňuje proces lisování, na druhé straně určuje vzhled povrchu karoserie automobilu po lakování. Pro výrobce jsou charakteristické stále se zvyšující nároky na mikrogeometrii povrchu. V současnosti není technologicky možné a často ani žádoucí vyrobit ideálně rovné a hladké povrchy, protože technické povrchy mají odchylky tvaru a polohy drsnosti. Na obr. 1 je znázorněno schéma geometrických odchylek od ideálně hladkého povrchu řezu.

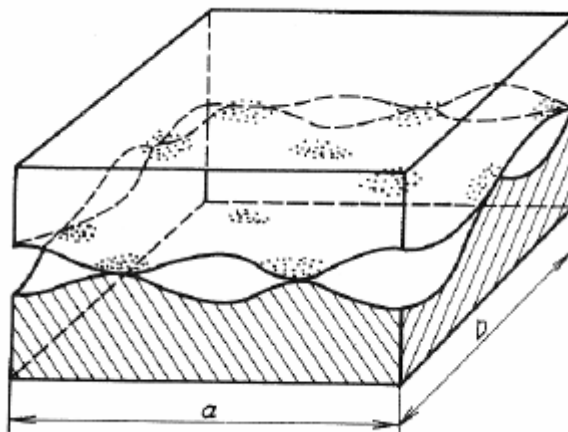


Obr. 1 Schématické znázornění geometrie povrchu v řezu[11]

Na obr. 1 je znázorněn průběh geometrie povrchu řezu:

- 1- ideálně rovný povrch,
- 2- odchylky tvaru povrchu ,
- 3- vlnitost povrchu,
- 4- mikroskopické drsnosti,
- 5-submikroskopické nerovnosti.

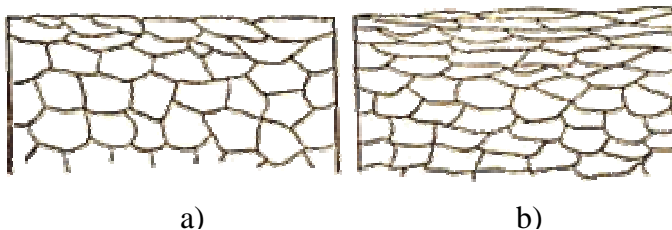
Na obr. 2 je znázorněn plošný rozdíl mezi obrysovou plochou styku S_c ($S_c=a.b$) a skutečnou plochou styku S_r , kde se setkávají výčnělky povrchu dvou dotýkajících povrchu.



Obr. 2 Znázornění rozdílu styku skutečné plochy a obrysové plochy povrchu [11]

2.1.1 Změna struktury povrchu

Při obrábění kovů dochází k tomu, že krystalická zrna materiálu jsou namáhána, deformují se a zpevňují. Tyto jevy se projevují i při válcování a tažení za studena.



Obr. 3 Deformace povrchových zrn kovu při řezání (a) a při tažení za studena (b) [1]

Změna struktury povrchu je znázorněna na obr. 3. Na obr. 3a) se nachází kov, který byl vystaven malému účinku deformace a zároveň byl chemicky upravován – mořen. Je patrné, že mezery mezi zrny na povrchu jsou větší, tzn. zrna jsou otevřená. Na obr. 3b) je znázorněn povrch kovu, kde jsou zrna protáhlá a velmi zdeformovaná. Můžeme předpokládat, že tento kov byl válcován nebo tažen za studena.

Pro další úpravu povrchu je výhodnější použít povrch vyobrazený na obr. 3a), jelikož se povlak lépe naváže, nebo-li přilne k základnímu materiálu, a tím získá lepší odolnost.

2.1.2 Význam a rozdělení povrchových úprav kovů

Povrchové úpravy kovů jsou technologické procesy, jimiž dosahujeme zlepšení vlastností povrchu za účelem zvýšení odolnosti proti korozi, zlepšení funkčních vlastností a zlepšení designu. Tato zlepšení mohou být dosažena :

- změnou mikrogeometrie povrchu ,
- umělým vytvořením nových povrchových vrstev.

2.2 Rozdělení povrchových úprav

Podle účelu:

- čištění a předběžné úpravy,
- zvyšující odolnost proti korozi,
- vzhled výrobku (design),
- specifické funkční vlastnosti.

Podle charakteru:

a) Anorganické

- kovové,
- oxidické,
- keramické, sklovité.

b) Organické

- nátěrové,
- plastové,
- konservační.

Podle způsobu vytvoření:

- chemickými reakcemi,
- galvanickými procesy,
- pomocí difuze,
- ve vakuu,
- chemicko-tepelným zpracováním,
- stříkáním,
- plátováním.

2.2.1 Čištění a úprava povrchu

Povrch kovu je nutné před povrchovou úpravou nejdříve očistit od všech nečistot. Nečistoty, které jsou chemicky navázané na povrch, jako jsou mastnoty, zbytky různých past a prachu se musí odstranit chemickým čištěním, tj. odmašťováním. Nečistoty vzniklé chemickou přeměnou povrchových vrstev jako okuje, rez atd. se odstraňují mechanicky (broušením, otryskáváním atd.) nebo chemicky (odmašťováním, mořením).

2.2.2 Mechanická úprava povrchu

Do mechanických úprav povrchu zařazujeme otryskávání, omílání, broušení, leštění a kartáčování. Tyto úpravy se provádějí z těchto důvodů:

- odstranění nežádoucích korozních produktů, oxidačních vrstev (okují), mechanického znečištění vzniklého při předchozích technologických operací atd.

- vytvoření podmínek pro dobré zakotvení povlaku,
- zvýšení korozní odolnosti,
- zvýšení mechanických vlastností,
- vzhledové požadavky.

2.2.3 Chemická povrchová předúprava

Technologie chemické předúpravy je prováděna základními operacemi:

- odmašťováním,
- mořením,

Odmašťováním se rozumí odstraňování všech druhů ulpěných nečistot z povrchu materiálu.

Moření je technologický proces, při kterém dochází k odstraňování ulpívajících nečistot na povrchu, ale také korozních a oxidačních zplodin během chemické reakce.

Tyto operace jsou používány za různých podmínek teplotních, koncentračních, kvality účinných lázní, jejich pohybu vzhledem k výrobku apod.

3. Faktory mající vliv na stav povrchu kovu

Abychom mohli objektivně posoudit, jaký význam má stav povrchu kovu na životnost povlakového systému, je nutné znát činitele, na nichž tato životnost závisí. Teprve až po jejich poznání můžeme zvolit správnou přípravu povrchu a jeho povrchovou úpravu.

Na povrchu ulpívají různé nečistoty, které zhoršují samotnou přilnavost, neboť vytvářejí mezivrstvu zabraňující k zakotvení povlaku. Kromě vlivu na přilnavost působí nečistoty často i chemicky a rozrušují povlak, nebo mění jeho vlastnosti.

3.1 Stanovení velikosti částic a povrchu

Četné procesy v anorganické technologii se zabývají zpracováním částicových a zrnitých soustav, které jsou vlastní formou pevné látky. Práškové látky a materiály jsou také často výstupem v anorganické technologii. Jedná se o pigmenty a plniva, pevné katalyzátory, anorganické soli, hnojiva, silikáty, sklo, keramiku a tvrdé materiály.

Vlastnosti soustav určují nejen látkové parametry disperzních fází ale i velikost, tvar a způsob uložení částic, zrn a jejich vzájemné ovlivňování. Zrnitost soustav je možné popsat zrnitostní skladbou, kterou lze určit z některých metod umožňujících stanovit rozdělení velikosti částic nebo vyjádřit jedinou charakteristikou jakou je určitelný měrný povrch.

Zrnitost soustav je jedním z rozhodujících parametrů, které ovlivňují její technologické vlastnosti.

Rozdělení velikosti částic významně ovlivňuje vlastnosti konečných výrobků. Zrnitost rozhoduje také o kvalitě povrchu. Především v technologii anorganických pigmentů a plniv se jedná o jednu z nejdůležitějších charakteristik konečného produktu.

Kontrola zrnitosti patří mezi důležité faktory při výrobě. Velikost částic resp. jejich distribuce (PSD-Particle Size Distribution) a měrný povrch S_0 spolu s hustotou, tvrdostí, indexem lomu, korozně – inhibičními vlastnostmi [8].

Barevnosti, kryvosti atd. patří mezi základní fyzikálně chemické parametry pigmentu.

Všechny tyto charakteristiky a vlastnosti se promítají do vlastnosti konečného produktu, tedy pigmentu, a to ať již v příslušné aplikaci nebo průběhu této aplikace. K vzhledem k velkému produktu práškových disperzi se také uplatňuje adsorpce, která umožňuje vznik

elektrokinetického náboje jednotlivých částic, a tím je pak ovlivněna také stabilita disperze, tekutost a rheologické chování.

Velikost částic a jejich distribuce (PSD) úzce souvisí s optickými vlastnostmi pigmentu, tj. s jeho barvitostí a kryvostí, primárně pak také s mechanismem rozptylu světla v pigmentové aplikaci (v nátěru, ve hmotě či glazuře).

Sama barevnost, zejména u pestrých pigmentů pro vysokoteplotní aplikace v keramice je podmíněna strukturními defekty substitučního typu v základní mřížce tzv. nosné sloučeniny.

3.1.1 Rozdělení velikosti částic

Jednou z nejsledovanějších fyzikálních vlastností práškovitého materiálu je velikost částic a distribuce velikosti částic.

Metody, pro stanovení rozdělení velikosti částic, mají svá omezení, která plynou z měřících principů. Při rozboru soustavy se širokým intervalem velikosti částic většinou nestačí jedna měřící metoda. Často se tedy kombinuje např. síťový rozbor a sedimentační rozbor propadu posledním sítím. Sedimentační rozbor může být doplněn rozbohem mikroskopickým atd. Výsledky z jednotlivých etap analýzy se však musí přepočíst procentuálně na původní celek.

Přehled základních metod měření velikosti částic s udáním přibližného rozsahu velikosti částic je uveden v tab. 1.

Tab. 1 Přehled metod měření velikosti částic [8]

Metoda	Obor použití [μm]
1. Síťová analýza	mm - 40 μm
2. Mikroskopické metody	
a) světelná mikroskopie	250 - 0.5
b) elektronová mikroskopie	10 - 0.001
3. Sedimentační a elutriační metody	
a) sedimentace v kapalině	300 - 1
b) sedimentace v plynu	100 - 1
c) sedimentace v odstředivém poli	5 - 0.05
d) elutriace (rozplavování)	200 - 1
4. Metody založené na ohybu a rozptylu světla	nm - 1000 μm
5. Metody založené na změně elektr. vodivosti	> μm

Mezi nejnovější metody patří sedimentační metody z využitím fotodetektoru nebo detektoru rentgenového záření, metody využívající rozptylu světla částicemi na bázi Fraunhoferovy difrakce nebo Mieho rozptylu. Vzhledem k optimálním velikostem částic pigmentu a plniv, které se většinou pohybují v intervalu 0,1 až 10 μm , se při jejich měření uplatňují především metody sedimentací, mikroskopické a metody založené na ohybu a rozptylu světla.

3.1.2 Kvantitativní hodnocení zrnitosti

Cílem metod určujících rozdělení velikosti částic je popsat zrnitou soustavu vhodnou zrnitostní funkcí. Produkty drcení a mletí nejsou složeny z částic stejné velikosti, ale obsahují částice různých velikostí, jsou tedy systémem polydisperzním.

Různé principy měření budou poskytovat různé výsledky a součástí výsledku měření musí být také údaje o použité metodě a způsobu přípravy vzorku.

Při výrobě pigmentu a jejich výstupní kontrole se vždy sleduje distribuce velikosti částic a střední velikost částic pigmentu, neboť tyto parametry ovlivňují jejich optické i zpracovatelské vlastnosti.

Problémem měření velikosti částic je definice velikosti částic, kterou se obecně rozumí geometrický rozměr, který je mírou prostoru, jež částice zaujímá.

Při měření velikosti částic se většinou udává průměr částice, který je dobře definován u izometrických částic, které se blíží ideálnímu kulovitému tvaru, ale je méně přesný u anizometrických částic s nepravidelným tvarem, např. lístkovým nebo jehličkovým.

Pokud jde o částice pravidelného tvaru, lze např. u kulových částic měřit průměr (d), u krychlí délku hrany, u kvádrů lze měřit délku, šířku a výšku a velikost takové částice lze pak vyjádřit jako $d=1/3(\text{délka}+\text{šířka}+\text{výška})$ [8].

U nepravidelných částic se jejich velikost vyjadřuje pomocí tzv. "definice" velikosti částic, mezi které patří:

- objemový průměr,
- povrchový průměr,
- Stokesův průměr,
- průměr průmětu,
- síťový průměr,
- obvodový průměr.

Velikost částice x , která nebývá izometrická se obvykle udává jako průměr částice vytvořeny na základě srovnání nejčastěji objemu částice $V(V = x^3 \cdot \pi / 6)$ [8]. Objem koule jako tzv. normální velikost částice x :

$$x = [6 / \pi \cdot V]^{1/3} \text{ [8]}$$

Velikosti částice lze taky vyjadřovat na základě srovnání povrchu částice s povrchem koule. Méně často se používá vyjádření velikosti částice x na základě porovnání obvodu částice O s obvodem koule.

Rozdělení velikosti částic je vyjadřováno jako vztah mezi velikostí (průměrem) měřené částice (podle zvoleného typu průměru) a četnosti a výskytu dané velikosti vyjádřené obvykle v procentech z celkového počtu částic.

Rozdělení velikosti částic je pak udáváno tabulárně nebo pomocí histogramu či pomocí distribuční křivky nebo kumulativní křivky.

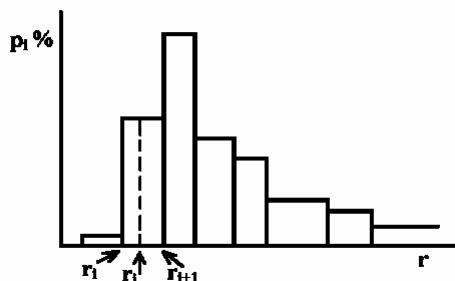
Příklad rozdělení velikosti částic pomocí histogramu.

Celé rozpětí velikosti částic se dělí na jednotlivé třídy – frakce. Množství částic v těchto intervalech se obvykle vyjadřuje hmotností nebo počtem. V případě zařazení jednotlivých částic do jednotlivých rozměrových skupin se získá nespojitá (stupňovitá) funkce, tzv. histogram. Na pořadnici je hmotnost velikosti jednotlivých tříd v procentech, nebo počet částic v jednotlivých třídách v procentech. Velikost částic v třídě i je dána třídním znakem r_i na obr. 4.

$$r_i = (r_{i+1} - r_i) / 2 = \Delta r / 2$$

$$p_i = m_i / \sum m_i \cdot 100 \text{ [8]}$$

Kde m_i je hmotnost částic v třídě i .



Obr. 4 Histogram rozdělení velikosti částic [8]

3.1.3 Měrný povrch práškových látek

Pro některé účely je důležitější než velikost částic znalost povrchu. Je tomu tak např. při studii katalýzy. Velikost povrchu je rovněž parametrem, podle něhož lze usuzovat na reaktivitu práškového materiálu.

Měrný povrch je povrch jednotkového hmotnosti materiálů ($m_2 \cdot g^{-1}$). Velikost částic s hustotou ρ tvaru krychlíček o hraně $1 \mu m$ odpovídá podle vztahu $S_0 = 6/(d \cdot \rho)$ pro monodisperzní systém povrch $6 m_2 \cdot g^{-1}$ částicím o velikosti $d=0,1 \mu m$ povrch $60 m_2 \cdot g^{-1}$, částicím o velikosti $10 \mu m$ povrch $0,6 m_2 \cdot g^{-1}$ [12].

4. Pigmenty

4.1 Historie použití pigmentů

Pigmenty jsou barevné sloučeniny nerozpustné ve vodě a pojivech. Pigmenty dělíme na anorganické a organické, obě tyto skupiny mohou být umělé nebo přírodní. Znalost historie pigmentů, to znamená datování jejich objevu, poznání jejich výroby, výskytu na trhu a použití na historických objektech nám mohou pomáhat při určení doby vzniku nezařazených děl, při zařazení díla do určité dílny nebo při posouzení díla konkrétnímu autorovi a při výběru hledaných typů pigmentů při jejich identifikaci. Data jsou prezentovaná jednak jako přehled časových údajů prvního známého výskytu pigmentu od pravěku do současnosti bez ohledu na barvu.

4.1.1 Přehled použití jednotlivých pigmentů v historii

Období středověk- novověk je zaměřeno hlavně na údaje z Evropy a jsou vynechány informace o Asii (např. Čína).

Pravěk (asi 15000 př.n.l.)

Břidlicová čern, grafit (přírodní) hlinky přírodní (bílé, žluté okry, sieny, přírodní železité červeně, umbry a černě), kostní čern, lampová čern, manganová čern, révová čern, slonová čern.

Starověk I - Egypt – Asyrie, Malá Asie (3600-500 př.n.l.)

Asfalt, azurit (přírodní materiál), egyptská modř (nejstarší syntetický pigment) glaukofan, Han violet (200 př.n.l. – 200 n.l. v Číně) huntit, hydroxid hlinitý, chryzokol, indigo (přírodní rostlinné barvivo – v antice jako pigment), křemičitan barnato – mědnatý (200 př.n.l. – 200 n.l. v Číně) křída přírodní, malachit (přírodní materiál), masikot (umělý), neapolská žlut (umělá), sádra, ultramarín (přírodní minerál lapis lazuli), dračí krev, karmín – košelina (Peru), mořena, sepie, šafrán.

Starověk II - Antika - Řecko, Řím (600 př.n.l. – 300 n.l.)

Auripigment (přírodní materiál), měděnka (umělá), olovnatá běloba (umělá), olovnato – cíničitá žlut (keramika), realgar (přírodní minerál), rumělka (přírodní minerál cinabarit), suřík (umělý), země zelená (přírodní), karmín – kermes, reseda barvířská.

Středověk – novověk (Evropa)

12. století : aerinit (1163), azurit umělý a další mědnaté modré, brazilské dřevo vivianit (1150).

13. století : brochantit

14. století : olovnato – cíničitá žlut (malba).

15. století : bistr, malachit umělý (horská zeleň), posnjakit, pseudomalachit, smalt (umělý – nejstarší kobaltový pigment), svatojanská běloba (umělá).

16. století : gofun, mušlová běloba, indická žlut (umělá), karmín – košenila (Evropa), kvercitron (žlutý lak).

17. století: gumiguta, kasselská hněd (přírodní), mědnatý rezinat (umělý), rumělka (umělá -1687), uhlí, železitě červeně umělé.

18. století: barytová běloba (přírodní umělá – 1782), laka (1790), Marsova žlut (umělá), pruská modř (umělá – 1704), Scheeleho zeleň (umělá – 1778), Turnérova žlut (1781), zinková běloba (umělá, v malbě od konce 18. stol.).

19. století : barytová žlut (umělá - žlutý ultramarín – 1850), Coelinova modř (1860), grafitová čern umělá (1891), chromová oranž a chromová červeň (1809), chromová zeleň umělá (směs pruské modři a chromové žlutí – 1815), chromová žlut umělá (1815), chromoxid opakní a chromoxid transparentní (1809), kadmiová žlut umělá (1829), kobaltová modř umělá (1802), kobaltová violet umělá (světla a tmavá – 1860), kobaltová zeleň umělá (1835), kobaltová žlut umělá (aureolin – 1851), křída srážena (1850), litopon umělý (1874), manganová violet umělá (1890), stronciová žlut umělá (1836), svinibrodská zeleň umělá

(1814), ultramarín umělý (1824), ultramarín fialový (umělý – 1870), zinková žluť umělá (1840), alizarin umělý (1868),

20. století : kadmiová oranž a kadmiová červeň (umělá – 1910), manganová modř (1935), Marsova čern umělá (1920), titanová běloba umělá (1920), ftalocyaniová modř (1935), ftalocyaniová zeleň (1938), varsálova žluť Hansa (1910) [4].

4.2 Vlastnosti pigmentů

4.2.1 Barva , barvicí schopnost

Barevnost látek je určena absorpcí a odrazem záření ve viditelné části spektra.

Je vyvolána přítomností chromoforu, kde v případě anorganických pigmentů patří ionty přechodových kovů (Co,Mn.,Ni,Fe,Cu,Cr) a u organických barviv násobné vazby (konjugované systémy). V obou případech dochází k přenosu elektronů mezi sousedními atomy a molekulami. Barevnost zvyšují auxochromy a v organických barvivech jsou to hlavně skupiny – OH, C=O, -N=N- a -NH₂ , anorganických pigmentech je to přítomnost síry a kyslíku. Barvicí schopnost pigmentu je schopnost obarvit bílý pigment nebo v případě světlého pigmentu zesvětlit barevný pigment. Pro černé pigmenty je to schopnost ztmavit bílý pigment. Barvicí schopnost je specifická vlastnost pro každý pigment a nezávisí na velikosti částic.

4.2.2 Krycí mohutnost pigmentu

Z nejdůležitějších vlastností pigmentu je krycí mohutnost, která charakterizuje schopnost pigmentu zakrýt podklad. Závisí na indexu lomu pigmentu, na rozdílu mezi indexem lomu pigmentu a pojiva. Krycí mohutnost je tím větší, čím je tento rozdíl větší, současně je ovlivněna velikostí zrn pigmentu. Pro každý pigment existuje optimální velikost zrna, pro kterou je kryvost největší. Obecně platí, že hrubozrnné pigmenty získávají třením – rozmělněním větší kryvost se zmenšováním velikosti zrna pod velikost srovnatelnou s vlnovou délkou vitého světla se kryvost opět zmenšuje. Taktéž krystalická struktura částic zvyšuje kryvost amorfni struktura naopak snižuje kryvost v důsledku zmenšení odrazu světla.

4.2.3 Zkoumání pigmentu polarizačním mikroskopem

Pigment je formě práškového preparátu pozorován v procházejícím lineárně polarizovaném světle polarizačního mikroskopu. K jeho identifikaci se určují následující vlastnosti .

4.2.4 Morfologické vlastnosti

Jsou jednou ze základních vlastností pro pozorování vzorku a je posuzována podle homogenity, velikosti a tvaru částic, charakteru jejich povrchu, štěpnosti ,přítomnosti agregátu, krystalického tvaru a soustavy.

Homogenita

Poskytuje informaci, zda byl použit jeden nebo více pigmentů, zda použitý pigment obsahuje příměsi, což je jediný způsob rozlišení přírodního a syntetického pigmentu.

Velikost částic

Je založena na stanovení průměru částice nebo agregátu, jako rozměr se používá jednotka μm (10^{-6}m).

Klasifikace velikosti částic :

- nad $10\ \mu\text{m}$ – hrubé , $10 - 3\ \mu\text{m}$ – velké , $3-1\ \mu\text{m}$ – střední, $1 - 0,3\ \mu\text{m}$ jemné , pod $0,3\ \mu\text{m}$ – velmi jemné [4]. Pro praktické určování pigmentu je možné se orientačně řídit hodnocením velikosti částic :
- $40\ \mu\text{m}$ a více – velmi hrubé , $20 - 40\ \mu\text{m}$ – hrubé, $10 - 20\ \mu\text{m}$ – velké , $3\ \text{až}\ 10\ \mu\text{m}$ – střední, $1\ \text{až}\ 3\ \mu\text{m}$ jemné, pod $1\ \mu\text{m}$ velmi jemné [4].

Tvar částic

Poměr délky k šířce není větší než 5:1 a tloušťka je úměrná šířce .

Destičkovité částice mají výrazně sníženou tloušťku. Pokud je tato tloušťka snížena extrémně, používá se název lístkové částice nebo vločky. Sloupcové, jehličkovité a vláknité částice mají poměr délky k šířce vyšší než 5:1 a tloušťku podobnou šířce .

Charakter povrchu

Povrch drsný a hladký. Drsný povrch může být nepravidelný s charakteristickými znaky, např. proužky, štěpné plochy, lasturový lom .

Štěpnost

Je charakterizovaná minimální soudružností, která se projevuje mírou oddělitelnosti. Rozlišujeme štěpnost velmi dokonalou, dobrou, nedokonalou, špatnou a žádnou.

Agregáty

Práškové materiály mohou být různého charakteru. Dendrity s větvenou strukturou krystalu. Sférolity jsou trojrozměrné útvary, kde více jehličkovitých krystalů vychází prostorově z jednoho bodu. Hvězdicovité agregáty jsou tvořeny dvojrozměrnou verzí sférolitu. Kulovitá agregace bez rozeznatelného uspořádání se označuje jako globulární. V případě vláknitých seskupení jako je azbest jsou jednotlivé částice spojeny v rovnoběžném seskupení. Pro saze je charakteristické seskupení ve formě řetězu.

Krystalický tvar a soustava

Pokud se ve zkoumaném vzorku najde dokonalý krystalický tvar, je možná jeho identifikace podle příslušnosti k některé z krystalografických soustav: kubická, trigonální, tetragonální, hexagonální, rombická, monoklinická a triklinická.

Optické vlastnosti

Podle šíření světelného paprsku pevným prostředím dělíme látky na izotropní (světlo se šíří ve všech směrech stejnou rychlostí) a anizotropní, kde je rychlost světla závislá na směru šíření.

Opticky izotropní jsou látky amorfní a látky krystalizující v kubické soustavě. Látky anizotropní krystalizují v ostatních soustavách. Podle počtu směrů (optických os), se anizotropní látky dělí na opticky jednoosé a dvouosé.

Propustnost světla

Podle intenzity absorpce světla při průchodu částici rozeznáváme látky průhledné (transparentní), průsvitné (translucentní), s nepatrnou absorpcí, neprůhledné, které nepropouštějí světlo, pouze ve velmi tenkých vrstvách mohou být průsvitné a neprůsvitné (opakní), které si zachovávají neprůhlednost i v tenkých vrstvách.

Barva, pleochroismus

Zbarvení částic je výsledkem absorpce některých částic viditelného spektra. Intenzita barvy závisí na absorpční charakteristice, na její tloušťce, velikosti a agregátním stavu. Izotropní látky mají absorpci ve všech směrech stejnou. Anizotropní barevné krystaly mají v polarizovaném světle různou absorpci.

Pleochroismus- změna intenzity a odstínu barvy. Jednoosé krystaly vykazují dvě polohy barevných změn ve vzdálenosti 90° , nazývají se dichroické, dvojosé krystaly mají různou absorpci ve třech směrech, nazývají se trichroické.

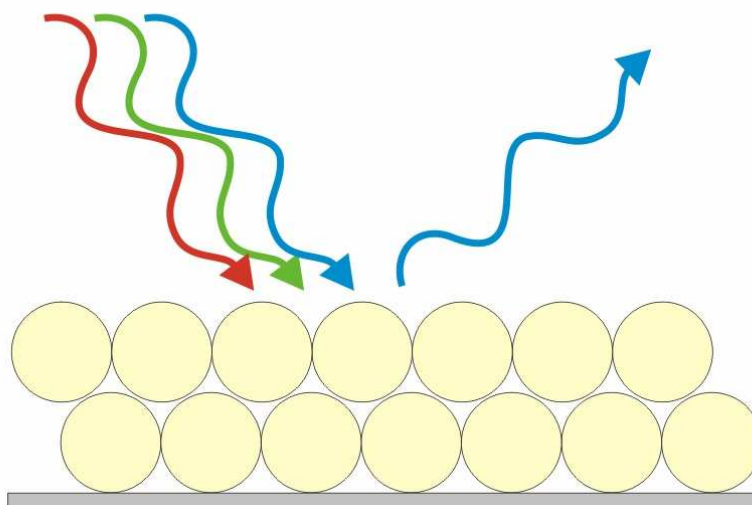
Index lomu, reliéf

Index lomu n je poměr rychlosti světla ve vakuu k rychlosti světla v daném prostředí. Její hodnota je vždy vyšší než 1,00. Čím je index lomu látky vyšší, tím se v ní světlo šíří pomaleji. Index lomu může být nízký (pod 1,55), střední (1,55- 1,66), vysoký (1,66-2,00), velmi vysoký (nad 2,00).

Látky *izotropní* mají jeden index lomu. Látky *anizotropní* mají dva hlavní indexy lomu (ξ, ω). Látky opticky dvojosé mají tři indexy lomu (α, β, γ). Pokud je index lomu částice blízký indexu lomu prostředí, světelný paprsek bude procházet částicí s malou odchylkou a částice bude téměř viditelná. Když je tento rozdíl větší, světlo se na okraji ohýbá a okraj se jeví jako tmavý. Stupeň viditelnosti částice v okolním mediu se nazývá reliéf [4].

Optické vlastnosti

Propustnost světla, barva, pleochroismus, index lomu, reliéf, dvojlom, zhášení, změna barevnosti při pozorování s Chelsea filtrem, interferenční barvy, charakter zóny, optický charakter na obr. 5.



Obr. 5 Vznik barvy odražením specifických vlnových délek světla [14]

5. Nátěrové hmoty

Jsou organické látky, které se nanášejí v tekutém nebo kašovitém stavu, čímž vytvoří na povrchu film o požadovaných vlastnostech.

Podíl technologií nanášení nátěrových hmot na celkové vytváření povlaků a povlakových systémů povrchových úprav je cca 90 %. Ochrana touto technologií je nejběžnější a ekonomicky nejvhodnější způsob ochrany výrobku před korozí. Nátěrový film zamezuje přístupu vody a agresivních složek z prostředí, a tím chrání základní materiál před vznikem koroze. Nikdy však nejsou bezpórovité, a proto jsou složeny tak, aby zpomalily, případně zastavily průběh koroze.

Vnější prostředí je dle ČSN EN ISO 12944 klasifikováno šesti stupni korozní agresivity:

- C1 velmi nízká
- C2 nízká
- C3 střední
- C4 vysoká
- C5 – I velmi vysoká (průmyslová)
- C5 – M velmi vysoká (přímořská)

Stupeň korozní agresivity	Uhlíková ocel	
	úbytek hmotnosti (g/m ²)	úbytek tloušťky (μm)
C1	≤ 10	≤ 1,3
C2	> 10 - 200	> 1,3 - 25
C3	> 200 - 400	> 25 - 50
C4	> 400 - 650	> 50 - 80
C5 - I	> 650 - 1500	> 80 - 200
C5 - M	> 650 - 1500	> 80 - 200

Tab. 2 Stupně korozní agresivity pro použitý základní materiál

Podle účelu nátěru rozeznáváme nátěr :

1. ochranný
2. dekorativní
3. signální
4. maskovací
5. speciální

5.1 Složení nátěrových hmot

Nátěrová hmota je pojem pro všechny výrobky používané k provádění nátěrů. Jsou to organické látky různých druhů, které jsou nanášeny v tekutém nebo těstovitém stavu a vytvářejí na předmětu film požadovaných vlastností.

Nátěrové hmoty se dělí :

- transparentní
- pigmentované

Složky nátěrových hmot :

a) filmotvorné složky (pojiva) jsou netěkavé látky mající schopnost vytvořit tenkou souvislou vrstvu a vázat dispergované částice pigmentu a plniv v zaschnutém filmu. Různá pojiva se od sebe odlišují v chemickém složení, fyzikálními vlastnostmi.

Filmotvorné látky jsou :

- vysychavé oleje ,
- přírodní živice ,
- umělé živice ,
- deriváty celulózy ,
- deriváty kaučuku,
- *asfalty* .

b) těkavé složky – rozpouštědla

používají se na rozpouštění pojiv při výrobě nátěrových hmot a na úpravu jejich viskozity .Nejběžnější rozpouštědla jsou:

- benziny ,
- benzen a jeho homology ,
- alkoholy ,
- ketony ,
- estery ,
- glykolétery ,
- terpentýnové silice .

5.1.1 Rozdělení nátěrových hmot

Požadavky na vlastnosti nátěrových hmot a možnosti jejich aplikace jsou velmi rozmanité, a proto dnešní sortiment výrobků je velmi široký. Nátěrové hmoty můžeme rozdělit

1. *podle filmotvorných složek* [1]

- A- asfaltové ,
- B- polyesterové ,
- C- celulózové ,
- H – chlorkaučukové,
- K – silikonové ,
- L- lihové ,
- O- olejové,
- S- syntetické,
- U- polyuretanové ,
- V- emulzní – vodové

2. *podle obsahu pigmentu*
 - pigmentované ,
 - transparentní.
3. *podle způsobu nanášení*
 - stříkací ,
 - nanášené štětcem ,
 - nanášené stěrkou,
 - nanášené elektroforézou,
 - nanášení máčením a poléváním.
4. *podle zasýchání*
 - fyzikálně zasychající ,
 - fyzikálně chemicky zasychající .
5. *podle teploty zasýchání*
 - zasychající na vzduchu ,
 - vypalovací.
6. *podle klimatické odolnosti*
 - vnitřní ,
 - venkovní.
7. *podle pořadí nátěrových vrstev*
 - napouštěcí,
 - základní ,
 - podkladové ,
 - vrchní.

5.1.2 Pigmenty v nátěrových hmotách

Jsou to organické nebo anorganické částice, které jsou jemně rozptýleny v pojivě.

Možno je rozdělit do tří skupin :

- inhibitorové pigmenty ,
- neutrální pigmenty ,
- stimulující pigmenty.

5.1.3 Plnidla a aditiva

a) plnidla - jsou jemně rozemleté minerální látky nerozpustné v pojivech, které vhodně upravují technologické vlastnosti nátěrového povlaku.

b) aditiva- sušidla, emulgátory, stabilizátory a zvláčňovadla jsou přísady do nátěrových hmot obsahující vysychavé oleje.

5.1.4 Finální formy pigmentů

V podstatě existují následující finální formy (komerční) pigmentů.

1. Suchá barviva (namletá na požadovanou velikost částic), kde se jedná o:

- pigment jako chemický jedinec,
- pigmentovou směs.

2. Upravená suchá barviva:

- pigment jako chemický jedinec,
- pigmentová směs.

3. Pigmentové disperze- pryskyřičnaté disperze:

- rozpuštědlové disperze,
- vodné disperze,
- plastifikované disperze nebo pasty.

4. Barvivové koncentráty - pigmenty jako chemický jedinec a barviva:

- pigmentové směsi,
- zákaznické koncentráty.

5. Zákaznické obarvené formovací prášky (nebo v perlové formě)

Základním krokem v použití pigmentů je jejich dispergace v médiu. Pro získání kvalitnějších disperzí se používá řada povrchových úprav pigmentových částic pomocí povrchově aktivních látek. Takto upravené pigmenty nazýváme upravené (angl. treated nebo flushed).

Pojem povrchová úprava znamená přidání malého množství (obvykle 0.5-2%) povrchově aktivního materiálu. Termín flushed pigment spočívá také v tom, že při sušení dochází k aglomeraci částic (má za následek další velmi obtížné rozemílání pigmentu na požadovanou velikost částic), byl vyvinut způsob, kdy filtrační koláč (z výroby pigmentu) se rozemílá s organickým rozpouštědlem, vhodným pro příslušnou aplikaci, čímž se pigment převede vlastně z vodní suspenze do suspenze v organickém rozpouštědle. Vyhneme se tím sušení a aglomeraci. V případě, že je přidáno větší množství látky (5-80%), tzv. inertního pigmentu mluvíme o redukovaném pigmentu, kde inertní pigment obvykle proporcionálně snižuje barvicí sílu redukovaného pigmentu jako finální formy. Jedním typem redukovaného pigmentu je lak, což následně způsobuje pojmový zmatek. Klasická definice laku je , že se jedná o vodorozpustná barviva vysrážená kovem za vzniku pigmentu. Jelikož často smísením pigmentu s inertním pigmentem vznikne směs svými vlastnostmi podobná laku, někteří výrobci tento pojem pak nesprávně používají pro označení takovýchto redukovaných pigmentů.

Pigmentové disperze jsou intimní směsí jemně dispergovaného pigmentu a vhodného nosiče. Nosič je obecně pryskyřice, např. nízkomolekulární polyethylen, vosky, etylénové nebo vinylacetátové kopolymery, atd. Může to být také rozpouštědlo, včetně vody (při barvení polyuretanových pěn nebo pro barvení viskózného hedvábí). Pigmentové pasty a plastifikované disperze se používají hlavně ve vinylovém průmyslu. V případě problémů s dispergací se zákazníkům prodávají předdispergované koncentráty všech odstínů pro všechny aplikace, samozřejmě také dražší, ale s výhodou, že zákazník se nemusí tolik soustředit na výstupní kontrolu kvality obarvení. Nejdražší jsou pak obarvené formovací prášky, kde zákazník kupuje nejen pigment a doprovodné látky, ale i polymer.

5.1.5 Speciální efekty

Kaliva (způsobují zneprůhlednění materiálu) jsou látky, které rozptylují světlo nezávisle na vlnové délce, a tím pádem takto zkalený materiál je bílý a neprůhledný (bílý pigment). Samozřejmě se také kombinují s barevnými pigmenty pro zvýšení neprůhlednosti obarveného materiálu. Efektivnost rozptylu závisí na indexu lomu pigmentu. Následující tab. 3 ukazuje jednak používaná kaliva a jejich index lomu, přičemž jsou seřazena podle rostoucí účinnosti [8].

Tab. 3 Přehled používaných kaliv [13]

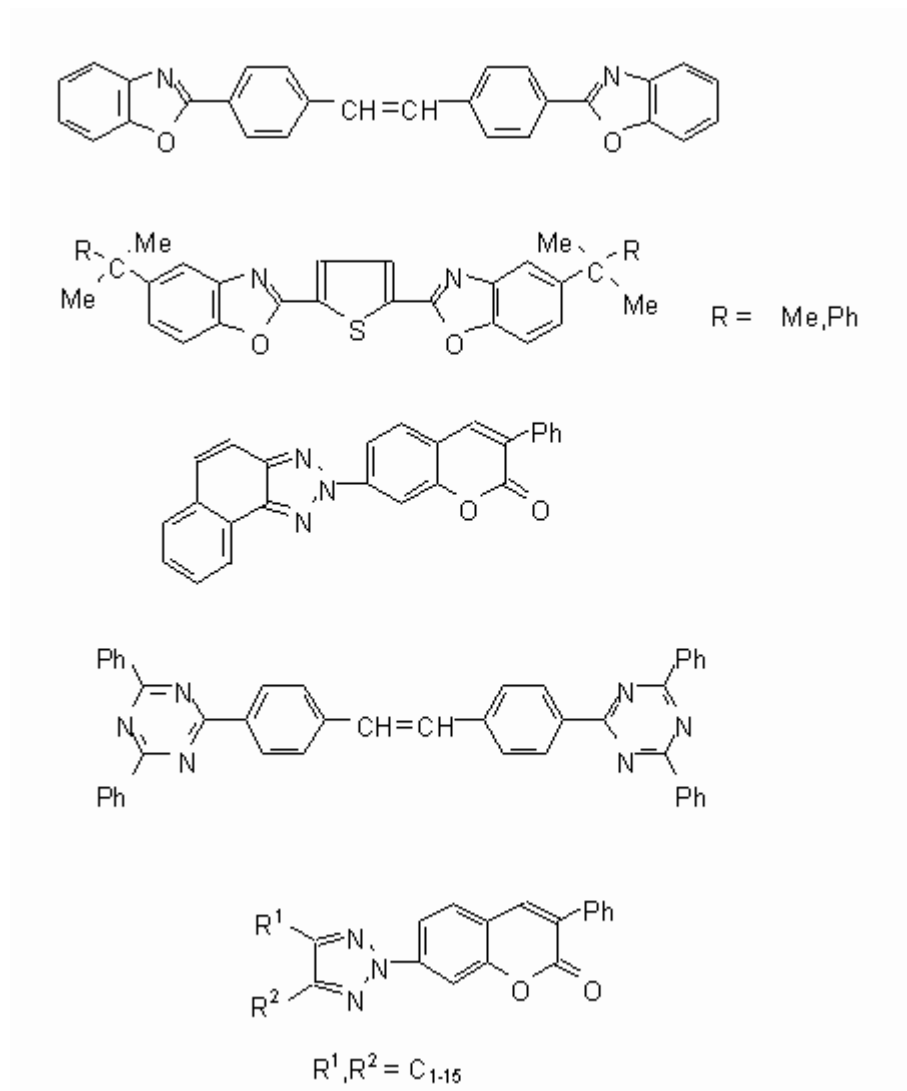
Kaliva seřazená podle rostoucí schopnosti zakalovat	index lomu
Křída	1.45
uhličitan vápenatý	1.57
síran vápenatý	1.59
oxid zinečnatý	2.00
sulfid zinečnatý	2.37
oxid titaničitý	2.55
rutil (oxid titaničitý)	2.70

Nejpoužívanějším bílým pigmentem je TiO_2 . Také se hodně používá ZnO , protože navíc je výborným UV filtrem, zabraňujícím žloutnutí bílých plastů. Tato vlastnost zabrání ovšem možnost použití OZP pro zvýšení bělosti vybarveného materiálu.

Stran velikosti částic, nejlépe rozptylují světlo takové, jejichž velikost je přibližně poloviční vlnové délky dopadajícího světla. Z toho vyplývá optimální velikost částic 0.2 - 0.35 μm (tzv. optimální distribuce částic). Celkový stupeň odrazu samozřejmě závisí na počtu částic vztažených na 1 Kg plastu.

5.1.6 Opticky zjasňující prostředky (OZP)

Přidávají se do plastů pro zvýšení jejich bělosti a jasů jejich barvy. V plastech se používají OZP, která jsou rozpustná v organických rozpouštědlech. Některá z těchto OZP jsou dostatečně termostabilní a můžou se proto použít v podstatě u všech typů termoplastů. Příklady těchto některých OZP ukazuje následující obr. 6.



Obr. 6 Některá OZP používaná v plastech [13]

Účinnost OZP závisí jednak na vlastní látce a kvalitě dispergace roztoku OZP v polymeru. Cílem je docílit molekulární dispergace a nebo kompletní rozpuštění OZP v polymeru.

Koncentrace OZP, která by měla být v polymeru, závisí jednak na chemické struktuře OZP, dále na stupni dispergace a také na vlastnostech aditiv či plastifikátorů použitých při formulaci plastu. Normální koncentrace OZP je 0.02 - 0.2%. Jelikož OZP k tomu, aby "fungovalo", potřebuje UV světlo, velmi záleží na tom, zda-li jsou v polymeru přítomny UV stabilizátory (či filtry) a nebo u bílých polymerů, zda-li nebyl použit bílý pigment (ZnO), který absorbuje UV světlo.

Fluorescenční pigmenty (FP)

Fluorescenční pigment (obecně luminiscenční) nejenom odráží (reflexe) světlo určitých vlnových délek (jiné absorbuje), ale navíc světlo, které absorboval, zčásti (u některých se kvantový výtěžek luminiscence blíží jedné) emituje. Výsledkem je, že barvy (odstíny) se jeví výjimečně brilantními.

S několika málo výjimkami je termín fluorescenční pigment nesprávný, protože většina těchto látek není pravým pigmentem, ale tuhým roztokem fluorescenčního barviva v transparentní syntetické pryskyřici, kdy finálně velikost částic je v rozmezí od 2 do 5 μ m.

Barviva používaná jako fluorescenční pigmenty jsou nejčastěji deriváty aminonaftyimidu (žlutě) nebo rhodaminy (červeně-modře) a používají se nejen jako chemičtí jedinci, ale i ve směsích. Pro dosažení správného efektu, to jest maximální fluorescence, koncentrace fluorescenčního pigmentu musí být optimální.

Neplatí totiž, že se stále rostoucí koncentrací FP roste intenzita fluorescence. Tento jev způsobuje tzv. reabsorpce emitovaného záření vlastním fluorescenčním pigmentem. Maximální koncentrace FP je okolo 5%. Na rozdíl od normálních pigmentů (samozřejmě používaných), světlostabilita FP je pouze střední. V současnosti se na vývoji luminiscenčních pigmentů velmi světlostálých usilovně pracuje, protože budou patrně použity pro obnovitelné záznamy informací.

Kovové vločkové pigmenty

Jedná o anorganické pigmenty. Jedná se buď o hliník, měď a nebo jejich slitin ve formě střípků a nebo tenkých vloček. Jejich přednost spočívá v tom, že částice totálně odráží světlo ze svého povrchu. Tímto pigmentem má vybarvený plast kovový vzhled.

Hliníkové pigmenty odráží viditelné spektrum včetně modré. Výsledkem je velmi brilantní modro-bílý lesk.

Pigmenty na bázi mědi (nazývané zlaté bronzy) jsou červené a s rostoucím obsahem zinku se odstín posouvá více do žluta. Je jasné, že tyto pigmenty musí mít všechny vlastnosti pigmentů, včetně termostability, což dříve byl hlavně problém u bronzů.

Abychom docílili toho nejlepšího odrazu světla, je potřeba částice (vločky) správně prostorově orientovat.

Perleťové pigmenty

Perleťové pigmenty způsobují perlový třpyt. Jedná se opět o částice ve formě tenkých destiček, které jsou uspořádány na sobě do vrstev. Tyto jsou transparentní a s vysokým indexem lomu. Na každém rozhraní dochází k reflexi, a tím i interferenci jednotlivých světelných vln. Barva je tak vytvářena interferencí, takže sice není intenzivní, ale je velmi brilantní.

Nejznámější syntetické perleťové pigmenty jsou oxychlorid vizmutu nebo hydrogenarzenát či hydrogenfosfát olova.

5.2 Vlastnosti pigmentu

Použití pigmentu závisí nejen od konstituce, ale také na jeho fyzikálních vlastnostech.

Postupně se budeme zabývat základními vlastnostmi pigmentů, jak tyto vlastnosti závisí na jejich struktuře. Sem patří vedle struktury elementární buňky, sférické uspořádání molekul v krystalu pigmentu (krystalová modifikace), dále specifický povrch, krystalinita, velikost a rozdělení velikosti částic, povrchové vlastnosti.

Co se týče velikosti primárních částic, z energetického hlediska platí, že čím menší jsou, tím se více uspořádávají do krystalových uskupení. Proto rozlišujeme primární částice, agregáty a aglomeráty.

Agregáty jsou primární částice pospojované svými plochami, takže povrch agregátu je menší než součet povrchů jednotlivých částic. Problém je v tom, že se při dispergaci v médiu nerozdělí zpět na primární částice.

Aglomeráty jsou útvary, kde částice jsou pospojovány svými rohy a hranami a výhoda je ta, že nejsou pevné a při dispergaci se rozdělí zpět na primární částice.

Z různých důvodů se částice, které jsou rozdispergovány v médiu, mohou zpátky pospojovat. Nejznámější uskupení jsou flokuláty (hlavně se tvoří v nízko viskózních médiích). Flokuláty uvnitř dutiny jsou vyplněny médiem, takže jsou mechanicky velmi labilní a snadno zpátky dispergují (např. zamícháním).

Barevné vlastnosti

Zde se soustředíme na dvě vlastnosti a to barvicí sílu a krycí schopnost.

Barvicí síla pigmentu je definována jako stupeň, na který barvicí pigment dá barvu standardnímu bílému pigmentu. Tento stupeň odpovídá barevnému výtěžku pigmentu.

Výrobci udávají barvicí sílu svých pigmentů ve vlastních jednotkách. Někteří např. postupují tak, že umístí pigment do litografického laku na určitou dobu a porovnávají s bílým standardem. Problém je ale v tom, že barvicí schopnost závisí na stupni dispergace v barveném médiu, takže tyto informace obvykle nejsou relevantní, pokud výrobce neuvede barvicí sílu v materiálu, který chceme vybarvovat.

Barvicí síla je také dána absorpčními koeficienty pigmentu, kde lze nalézt přímo úměrný vztah mezi hodnotou absorpčního koeficientu (např. v maximu absorpce) pigmentu (naměřeno ve vhodném rozpouštědle) a jeho barvicí silou. Vztah mezi strukturou a absorpcí světla s barvivem (pigmentem) .

S barvicí silou také blíže souvisí transparentnost pigmentu (nebo opačně jeho zakrývací schopnost). Anorganické pigmenty jakož většina organických pigmentů nejsou transparentní, takže materiál obarví a zneprůhlední (třeba částečně v závislosti na koncentraci pigmentu). Existuje ale řada organických pigmentů a pár anorganických, které jsou transparentní, takže lze docílit barevného transparentního vybarvení.

5.2.1 Tepelná stabilita

Tepelná stabilita pigmentu je definována jako jeho schopnost zůstat nezměněn v průběhu tepelného zpracování polymerů. Případné změny jsou výsledkem chemického rozkladu pigmentu, krystalovou změnou a nebo interakcí pigmentů s aditivem přítomným

v polymeru. Tepelná stabilita v průběhu let nabyla na důležitosti, protože v počátcích výroby umělých hmot teploty nad 200°C byly vzácné, zatímco dnes teploty nad 300°C nejsou neobvyklé. Např. tvarování polypropylenu do vláken či filmů vyžaduje tavnou teplotu 300°C.

Jiný problém může nastat tehdy, když teplota zpracování polymeru je tak vysoká, že sice chemicky nerozloží pigment, ale způsobí jeho totální rozpuštění v plastu. To způsobí nejenom hypsochromní posun odstínu, ale navíc pigment krvácí z plastu během skladování a také ztratí resistenci vůči světlu.

U organických pigmentů, vzhledem k tomu, že existují ftalocyaniny, nejsou při teplotách okolo 300°C problémy u hlubokých odstínů. V současnosti přichází na trh DPP pigmenty, které jsou velmi termostabilní a pokrývají červenou oblast spektra.

Rheologické vlastnosti

Tokové vlastnosti polymerních tavenin jsou občas hluboce ovlivněny přítomností jistého pigmentu ve zpracovávané formulaci. Tato změna může mít obvykle dvě základní příčiny. První příčinou může být katalytická dekompozice polymeru vlivem přítomného pigmentu v součinnosti s vysokou teplotou zpracování. Druhou příčinou mohou být interakce pigment - stabilizátor. Např. u polypropylénových filmů přídavek pigmentu může vyvolat fluktuaci tloušťky filmu vlivem právě fluktuace rheologických vlastností, které jsou pravděpodobně vyvolány lokálními degradacemi polymeru a vznikem mikro-heterogenit ve viskozitě taveniny.

5.2.2 Morfologické efekty

Některé pigmenty, díky své schopnosti působit jako krystalizační zárodky, mohou ovlivnit morfologickou strukturu polymeru tvorbou malých krystalů polymerů během ochlazování polymerů, které následuje po jejich tepelném formování. Opět ftalocyaniny mají tyto vlastnosti na polyolefiny a způsobují svraskání filmů či vláken.

5.2.3 Vliv pigmentů na mechanické vlastnosti

Pigmenty všeobecně nemají vliv na mechanické vlastnosti polymerů, které jsou ve velkých blocích. Vliv mají pouze na tenká vlákna a filmy. Díky tomu, že pigment tvoří agregáty a aglomeráty, stává se nejslabším bodem v polymerním kontinuu a může tak snížit

pevnost v tahu. Mikro-dekompozice polymeru v okolí částice pigmentu a rovněž vznik krystalinita také sníží pevnostní charakteristiky polymeru.

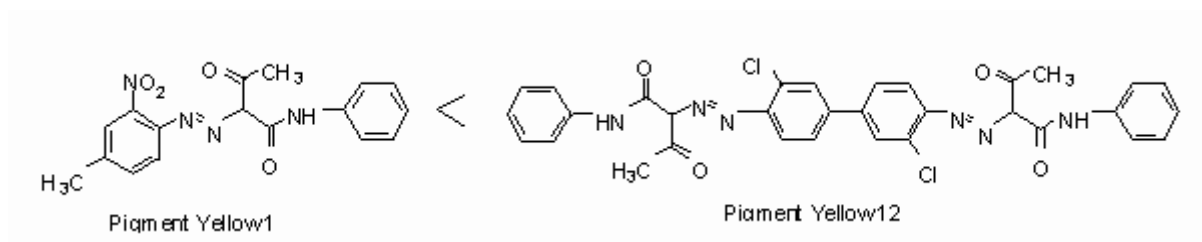
5.2.4 Migrace

Migrace pigmentu nastává tehdy, je-li pigment zčásti rozpustný buď ve vlastním polymeru, nebo v použitém plastifikátoru. Migrace pigmentu je spojena se dvěma pojmy:

- krvácením nebo-li difúzí pigmentu ze vnitřku polymerní hmoty směrem k povrchu a uvolněním pigmentu do rozpouštědla či do jiné polymerní vrstvy, kde hnací silou tohoto procesu je koncentrační gradient a vykvétáním (opět difúze pigmentu na povrch polymeru, kde tzv. vykvétá, nebo-li se usazuje). Hnací síla u vykvétání je méně jasná, patrně se jedná o jev přesycení, kdy pigment při tepelném zpracování se rozpustí v tavenině polymeru (třeba zčásti) a při normální teplotě po ochlazení vytvoří v polymeru tzv. tuhý přesycený roztok. Výsledkem krvácení je špatná stálost vybarvených výrobků v rozpouštědle, výsledkem vykvétání je pak hlavně špatná stálost v oteru. Migrace je způsobena tím, že fixační síly mezi polymerem a pigmentem jsou nízké. Limitujícím faktorem migrace je rigidita a kompaktnost molekulární struktury polymeru. Polární skupiny mají tentýž efekt. Samozřejmě použití velkého množství plastifikátoru způsobí otevřenější molekulární strukturu polymeru, a tím pádem větší možnost migrace částic pigmentu. Z hlediska organického pigmentu se proto žádá, aby měl co nejvyšší teploty tání a aby byl co nejméně rozpustný. Odtud je zřetelně vidět výhoda ftalocyaniny oproti ostatním organickým pigmentům.

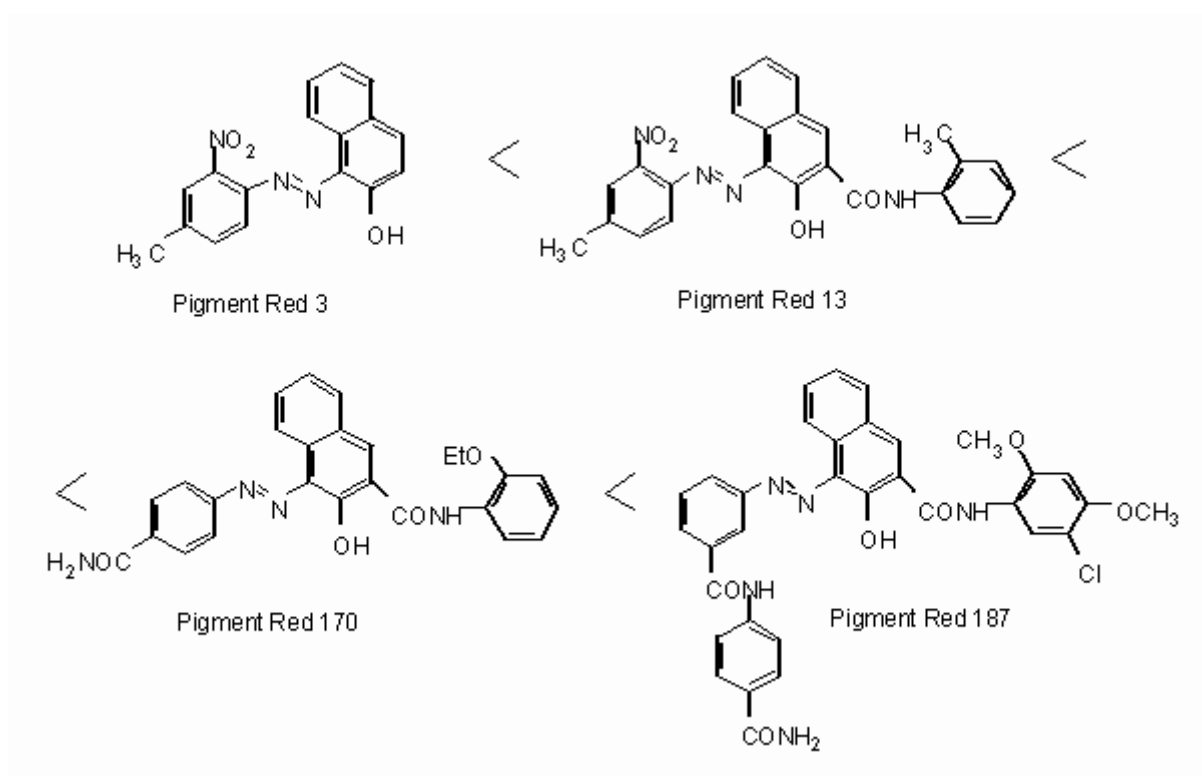
Migrační vlastnosti pigmentů lze zlepšit (čili potlačit) následovně.

Zvětšením molekulární hmotnosti pigmentu (obr. 6.1).



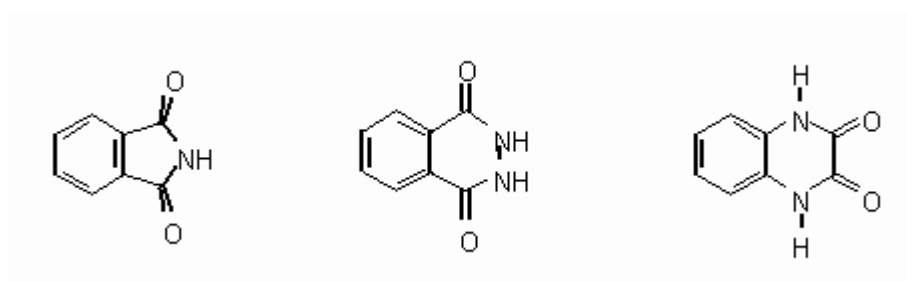
Obr. 6.1 Zlepšení migrace zvětšením molekulové hmotnosti [13]

Vyloučením skupin zvětšujících rozpustnost, kde jako příklad si ukážeme řadu červení, u nichž stojí také za povšimnutí stoupající počet amidických skupin obr. 6.2.



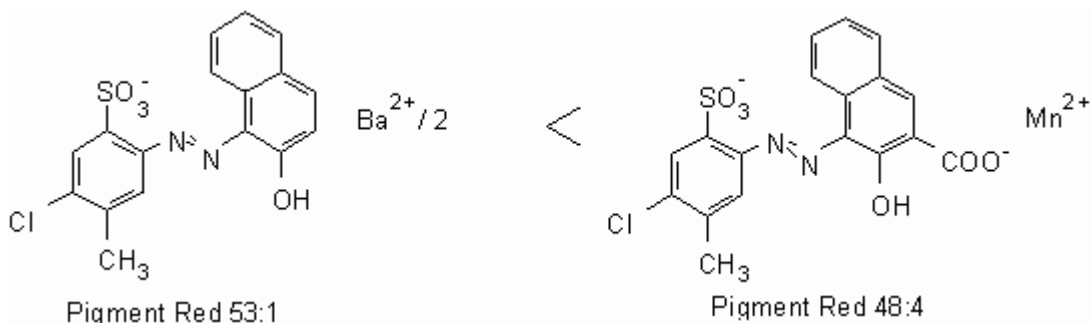
Obr. 6.2 Zlepšení migrace zvětšením molekulové hmotnosti a vyšším počtem amidických skupin [13]

Tvorbou intramolekulárních H-můsteků, např. zavedením následujících struktur do molekuly pigmentu obr. 6.3.



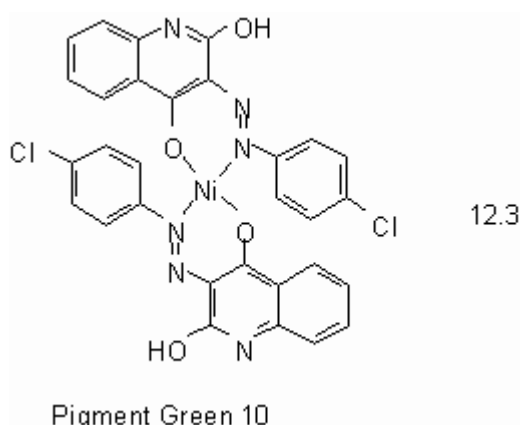
Obr. 6.3 Zlepšení migrace zavedením do molekuly pigmentu struktur schopných tvorby H-vazeb [13]

U laků zvýšením počtu skupin schopných srážení obr. 6.4.



Obr. 6.4 Zlepšení migrace u laků zavedením většího počtu skupin schopných srážení [13]
schopných srážení

Kompletací kovem, kde jako příklad uvádíme následující pigmentovou zeleň obr. 6.5.



Obr. 6.5 Zlepšení migrace u laků zavedením většího počtu skupin [13]

5.2.5 Světlostálost pigmentů

Stále málo víme o vztahu mezi konstitucí pigmentu (barviva) a jeho světlostabilitou ve vybarveném systému. Primárně odolnost vůči světlu je dána konstitucí barviva. Nosné medium rovněž hraje velkou roli, protože molekuly pigmentu v excitovaném stavu mohou reagovat s molekulami média a to různě, podle druhu polymeru a nakonec i podle druhu dalších aditivních látek (např. mohou reagovat se změkčovadly). Přesto existují jistá empirická pravidla o vztahu mezi konstitucí a světlostabilitou.

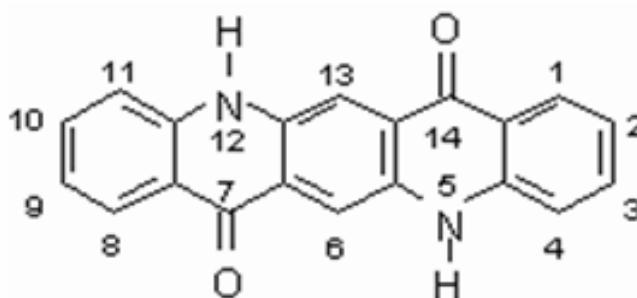
U azopigmentů platí (není to samozřejmě žádné dogma), že zavedením elektron-akceptorních skupin do diazoniové komponenty (NO_2 , CN, Halogen, atd.) a zavedením methoxy a methylskupiny do fenylového zbytku pasivní komponenty dojde ke zvýšení světlostabilita v porovnání s nesubstituovanými či jinak substituovanými barvivy. Rovněž platí, že poloha substituentů u diazoniové komponenty je důležitá, kdy světlostabilita se zvyšuje v řadě meta \rightarrow para \rightarrow ortho. To souvisí s možností tvorby intermolekulárních a ještě lépe intramolekulárních vodíkových můstků.

Rovněž bylo zjištěno, že zvýšení počtu $-\text{CONH}-$ skupin má příznivý vliv na světlostabilita. Tato skutečnost nemá žádnou spojitost s tím, že zvýšení počtu amidických skupin vede ke zlepšení migračních vlastností pigmentu (čili nemigruje). Důkazem je například to, že ačkoli žluté monoazopigmenty mají horší migrační vlastnosti než žluté diarylové pigmenty, jejich světlostabilita je lepší.

Zřetelné zvýšení světlostabilita nastává u barviv komplexovaných kovem (o,o'-dihydroxyazo sloučeniny, o,o'-dihydroxyazomethiny). Zde se toto zlepšení přičítá faktu, že komplexací kovem dojde ke vzniku kalných odstínů.

U srážených pigmentů (laků) závisí světlostabilita na použitém kovu. Nejlepší světlostabilita mají manganaté soli.

U chinakridonových pigmentů klesá světlostabilita se substitucí v pozicích 2,9 \rightarrow 3,10 \rightarrow 4,11, obr. 6.6.



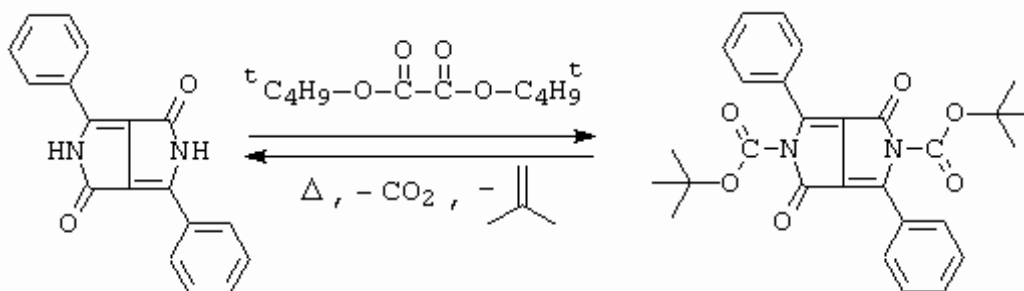
Obr. 6.6 Zlepšení migrace u laků zavedením většího počtu skupin [13]

Opět příčinou je to, že substituenty v pozicích 4,11 jsou příliš blízko NH skupin a mají rušivý vliv na tvorbu H-můstků. Tato skutečnost je potvrzena tím, že 5,12 substituované chinakridony (např. N,N'-dimethyl) mají ještě horší světlostabilita (a navíc jsou rozpustné v ethanolu).

5.2.6 Latentní pigmenty

Švýcarská firma Ciba rozvíjí (A. Igbal) nový směr v oblasti pigmentů, který v mnoha případech může změnit tuto oblast barvářské chemie. Spočívá na poměrně jednoduché myšlence, že se převede nerozpustný pigment pomocí vhodné chemické skupiny na sloučeninu rozpustnou či velmi snadno dispergovatelnou (precursor, čili latentní pigment) v aplikačním mediu, kde se (in situ) teplem (při vytvrzování), fotochemicky či chemicky kvantitativně převede zpátky na původní pigment.

Příkladem je transformace červeného DPP pigmentu pomocí di-tert.butyl dikarbonátu v přítomnosti N,N-dialkylovaného aminu jako katalyzátoru na latentní formu, která zahřátím (termická eliminace) přejde zpátky na původní pigment, přičemž se současně uvolní CO₂ a isobutylen obr. 6.7.



Obr. 6.7 Princip funkce latentního DPP pigmentu [13]

Tímto způsobem se docílí velmi rovnoměrného vybarvení aplikační matrice částicemi pigmentu menšími než 20 nm. Na druhou stranu tím výrazně stoupá požadavek syntézy velmi světlostálých chromoforů, protože vlastnosti takto připravených (a aplikovaných) pigmentů se blíží vlastnostem jednotlivých izolovaných molekul.

6. Nanotechnologie pigmentů

Jako nanotechnologie se obecně označuje technický obor, který se zabývá tvorbou a využíváním technologií v měřítku řádově nanometrů (obvykle cca 1-100 nm), tzn. 10^{-9} m (biliontiny metru), což je přibližně tisícina tloušťky lidského vlasu.

6.1 Definice pojmu "nanotechnologie"

Výklad se poněkud v jednotlivých programech a u různých autorů liší.

Nanotechnologie je studium a použití materiálů, zařízení a systémů o rozměrech řádově nanometrů. Nanotechnologie je populární termín pro vytváření a využití funkčních struktur s minimálně jedním charakteristickým rozměrem měřeným v nanometrech. Nanotechnologie si lze představit jako vše zahrnující popis aktivit na úrovni atomů a molekul, které mají uplatnění v reálném světě. Nanotechnologie je rozvíjející se obor výzkumu a vývoje zaměřený na řízení struktury materiálů v nanorozměrech (0,1 - 100 nm, alespoň v jednom rozměru).

Nanotechnologie je rovněž skupina rozvíjejících se technologií (technologie v pevném stavu, biotechnologie, chemické technologie aj.), které metodami shora dolů (top-bottom) a zdola nahoru (bottom-up) konvergují k nanorozměrům.

7. Praktické využití nanotechnologie v oblasti nanášení barev

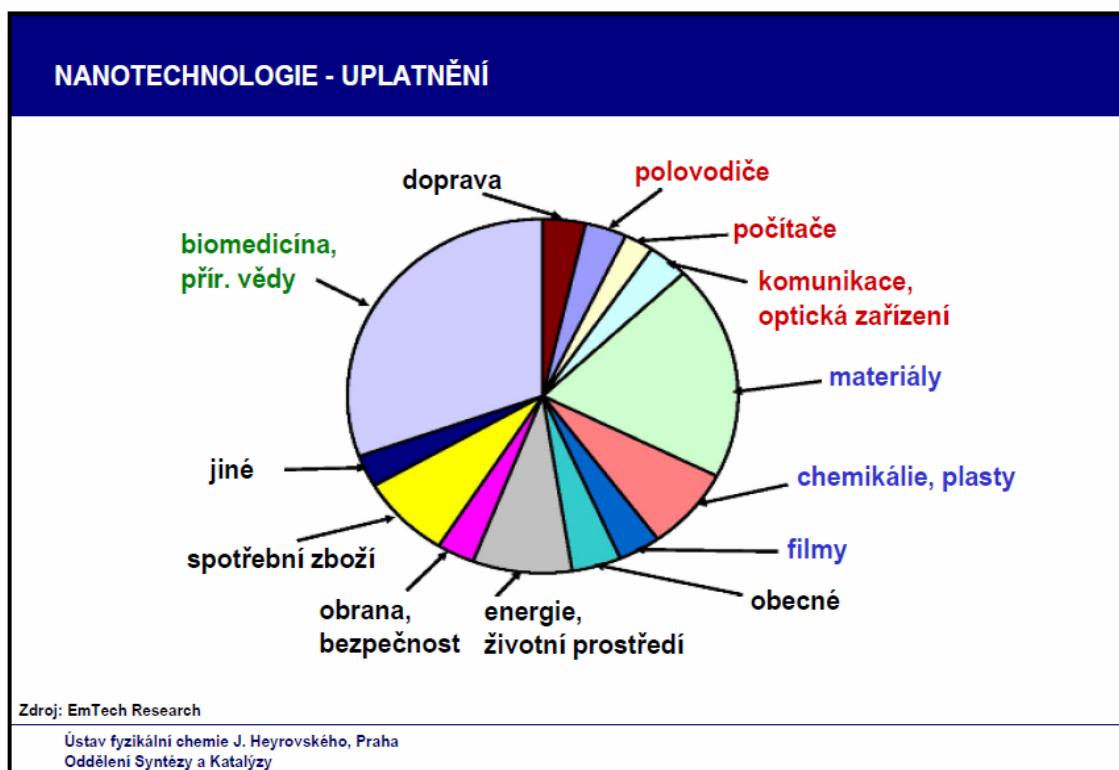
7.1 Nanonátěry s novými funkcemi

Konvenční nátěr je složen z organických molekul s dlouhými uhlíkovými řetězci. Nanonátěr však obsahuje anorganické křemíkové částice, vázané organickými polymery. Anorganické částice mohou být vzhledem k jejich velikosti hustě propojeny, což má za následek zvýšenou tvrdost a odolnost proti poškrábání. Mimo nabízenou ochranu proti potenciálně ničivým mechanickým procesům, mohou křemíko-organické nanonátěry pomoci v boji s korozí. Mohou poskytnout bariéru, chránící proti vodní páře a chemikáliím. Tato bariéra může být navíc zkonstruována tak, aby vyhověla jakýmkoli potřebám. A konečně nanonátěry mohou plnit i širokou paletu nových funkcí mimo obvyklou ochranu. Použití superhydrofilních a superhydrofobních povrchů otevírá cestu k vytváření snadno čistitelných produktů, jako jsou např. samočisticí ráfky kol. Změnou elektrického pole lze pak přeuspořádáním pigmentů v nanobarvách změnit i vlastní odstín nátěrů.

7.2 Trendy vývoje barev a pigmentů

Požadavky na kvalitu povrchů materiálů jsou u externích aplikací mnohem vyšší než při použití ve vnitřním prostředí. Vědecko výzkumná činnost zabývající se oblastí speciálních, anorganických ekologicky bezproblémových pigmentů, splňujících limity obsahu těkavých látek, většího výběru sortimentu pigmentů, odolnosti proti povětrnostním vlivům, barevnosti a kvalitě povrchů. Konkurenční firmy si vytvářejí vlastní řady pigmentů odolných povětrnostním vlivům a splňujících nejprísnejší kritéria. Nanotechnologický vývoj vytváří materiály v oblasti molekul s manipulací jednotlivých atomů. Výzkum se snaží o ochranu zdraví a životního prostředí, o navázání volných atomů a jejich stabilizací, aby se zabránilo jejich uvolnění.

Nanotechnologie povedou v budoucích letech k početným inovacím, protože jde o interdisciplinární oblast, jež bude ku prospěchu ve všech oblastech kolem nás obr. 7.



Obr.7- Nanotechnologie – Uplatnění [15]

8. Shrnutí teoretické části

V teoretické části práce bylo popsány vlivy působící na povrchy materiálů, jejich ochrana, rozdělení a vlastnosti látek ovlivňující vlastností nátěrů, historie jednotlivých druhů pigmentů až po „*nově*“ vznikající vědní obor nanotechnologie.

Z výše uvedených teoretických poznatků se jeví, že velikost a rozmístění částic (pigmentů) v nátěrových hmotách významně ovlivňují konečné vlastnosti nátěru, a to jak jeho mechanické vlastnosti, tak jeho barevnou skladbu. Velikost částic a jejich distribuce (PSD) úzce souvisí s optickými vlastnostmi pigmentů.

Nanotechnologický vědní obor jako „*nová věda*“ dává velké možnosti použití ve všech odvětvích a v oblasti barev nekonečné možnosti využití výzkumu v oblasti speciálních, ekologicky bezproblémových pigmentů, splňující co nejpřísnější kritéria, plnících širokou paletu nových funkcí mimo obvyklou ochranu.

ČÁST B

9. Experimentální práce

Hlavním cílem této práce je porovnat parametry povrchů dvou zkoumaných vzorků dle normy ČSN EN ISO 4287 s teoretickým výpočtem množství nanočástic –měrného objemu.

Pro zkoušku byly použity dva vzorky plechu vyrobené z oceli Kosmalt E 300 T (100 x 100mm) a z oceli ATMOFIX S355J2W (100 x 150mm).

Veškeré měřicí práce probíhaly na pracovištích VŠB .

9.1 Postup řešení experimentálních prací:

- příprava vzorků
- měření pomocí přístroje: drsnoměr Mitutoyo.Surftest- 301
- měření prováděno v pěti místech zkoumaného vzorku
- vyhodnocení naměřených údajů

Použitý měřicí přístroj



Nastavení přístroje:

- měření probíhalo dle ISO 1997, $\lambda_c = 2,5 \text{ mm}$, $L = 12,5 \text{ mm}$

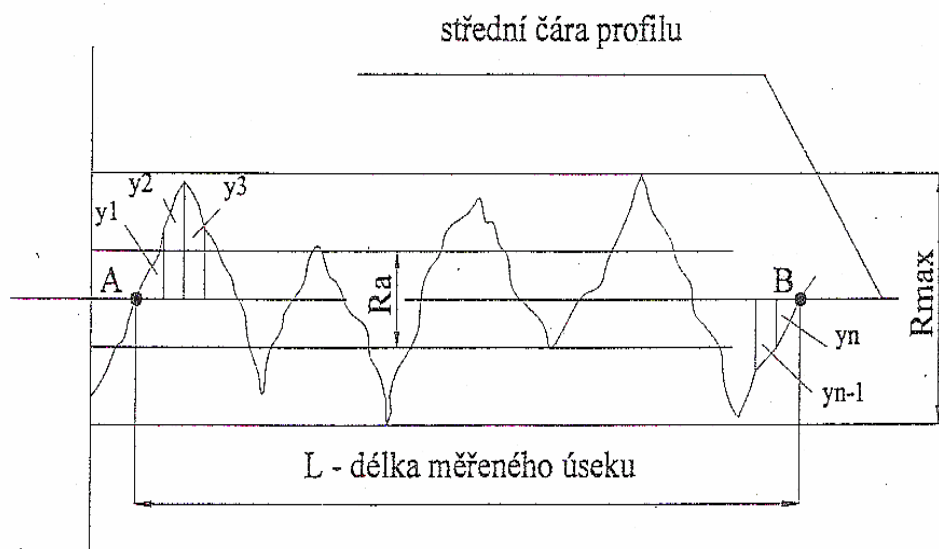
λ_c – filtr profilu – definuje rozhraní mezi složkami drsnosti a vlnitosti

L – délka měřeného úseku

Kvalitu povrchu obvykle hodnotíme dle drsnosti. Drsnost je střední aritmetická odchylka od střední čáry profilu R_a .

R_a – střední hodnota vzdálenosti bodů zjištěného profilu y_1, y_2 až y_n od střední čáry)

$$R_a = \frac{1}{L} \int_A^B |y| dx \quad \text{přibližně} \quad R_a = \frac{\sum_{i=1}^n |y_i|}{n} \quad [1]$$



Obr. 9.1 Hodnocení drsnosti povrchu [1]

Drsnost povrchu je charakterizována různými parametry. K nejdůležitějším patří:

R_a - střední aritmetická úchylka profilu [μm],

R_y - největší výška profilu [μm],

R_z -největší výška profilu [μm],

R_q - průměrná kvadratická úchylka profilu [μm],

R_t - celková výška profilu [μm],

R_p - největší výška výstupku profilu [μm],

R_v - největší hloubka prohlubně profilu [μm],

R_{ku} - špičatost posuzovaného profilu [-],

R_{lo} - délka rozvinutého profilu [mm].

9.2 Materiál použitý na zkušební vzorky

Pro experimentální měření byly použity vzorky z oceli ATMOFIXS355J2W byl vyroben ve Vítkovice Steel, a.s.Ostrava a vzorek z oceli Kosmalt E 300 T byl vyroben v U.S. Steel Košice,s.r.o

Oba dodané vzorky již prošly mechanickou úpravou povrchů otryskáním na stupeň čistoty Sa2¹/₂ dle ČSN ISO 8501-1

Chemické vlastnosti vzorku Kosmalt E 300 T jsou uvedeny - v tab.9.2.1

Tab. 9.2.1- Chemické složení materiálu Kosmalt E 300 T

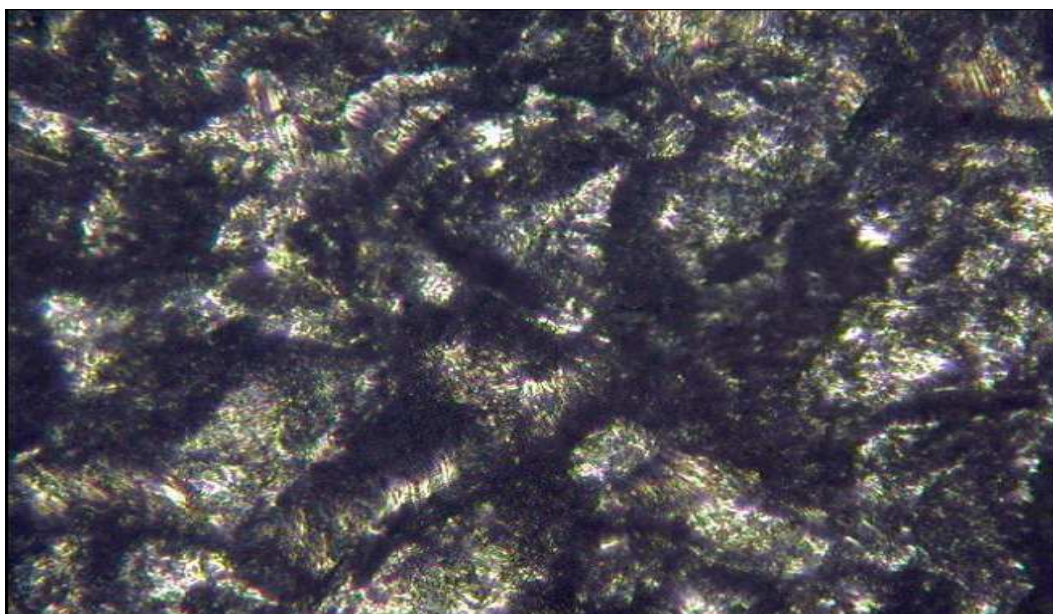
Prvek (obsah jednotlivých prvků v hm. %)	%
C	0,03-0,07
Mn _{MAX}	0,30
Si _{MAX}	0,06
P _{MAX}	0,020
S _{MAX}	0,020
Ti	0,06-0,12
N _{MAX}	0,010
Al	0,02-0,07

Na obr.9.2.2 snímek materiálu povrchu plechu Kosmalt E 300T.



Obr. 9.2.2 Fotografický záznam povrchu materiálu Kosmalt E 300T

Na obr. 9.2.3 je záznam povrchu materiálu zaznamenaný mikroskopem NEOPHOT 2 se 100 násobným zvětšením.



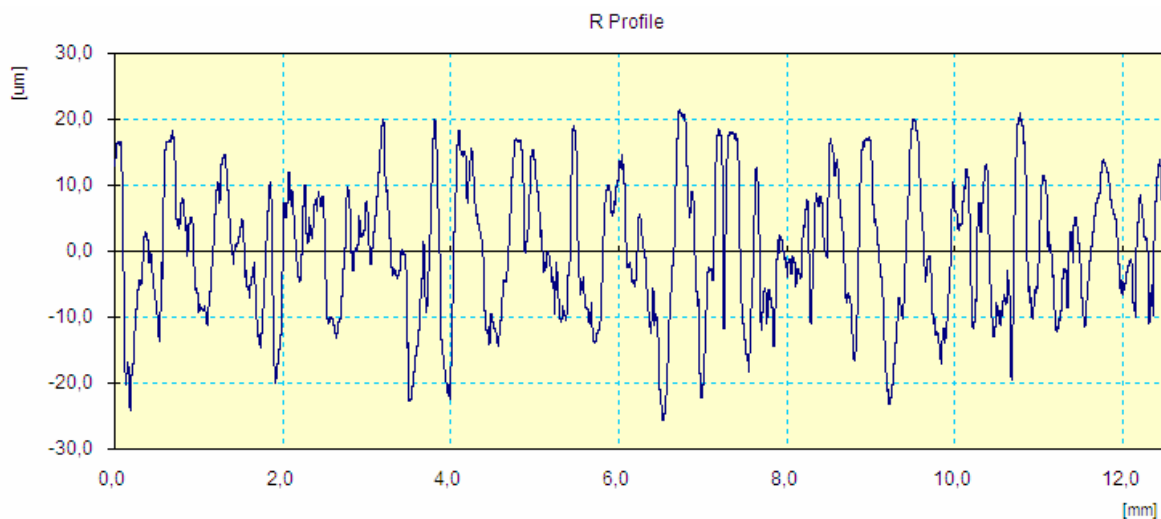
Obr. 9.2.3 Kosmalt E 300 T zvětšeno 100x

V tab. 9.2.4 jsou zaznamenána jednotlivá měření a dosažené hodnoty materiálu Kosmalt E 300 T.

Tab. 9.2.4 Naměřené drsnosti Kosmaltu E300 T

Parmetry drsnosti (KOSMALT E 300)									
Počet měření	Ra [μm]	Ry [μm]	Rz [μm]	Rq [μm]	Rt [μm]	Rp [μm]	Rv [μm]	Rku [-]	Rlo [mm]
1	8,53	43,21	32,57	10,21	47,16	20,14	23,07	2,23	2,583
2	8,16	47,77	32,52	10,28	55,78	20,77	27	2,86	2,585
3	8,17	47,34	32,05	10,23	55,64	20,64	26,75	2,82	2,584
4	8,35	39,7	31,34	9,98	47,38	17,5	22,2	2,3	2,587
5	7,52	39,44	21,41	9,18	45,58	17,49	21,9	2,44	2,571
Σ	8,146	43,492	29,978	9,976	50,308	19,308	24,184	2,53	2,582

Na obr. 9.2.5 je záznam vyhodnocení modelového profilu zaznamenaného drsnoměrem Mitutoyo Surftest – 301 použitého k měření drsnosti Kosmalt E300 T .



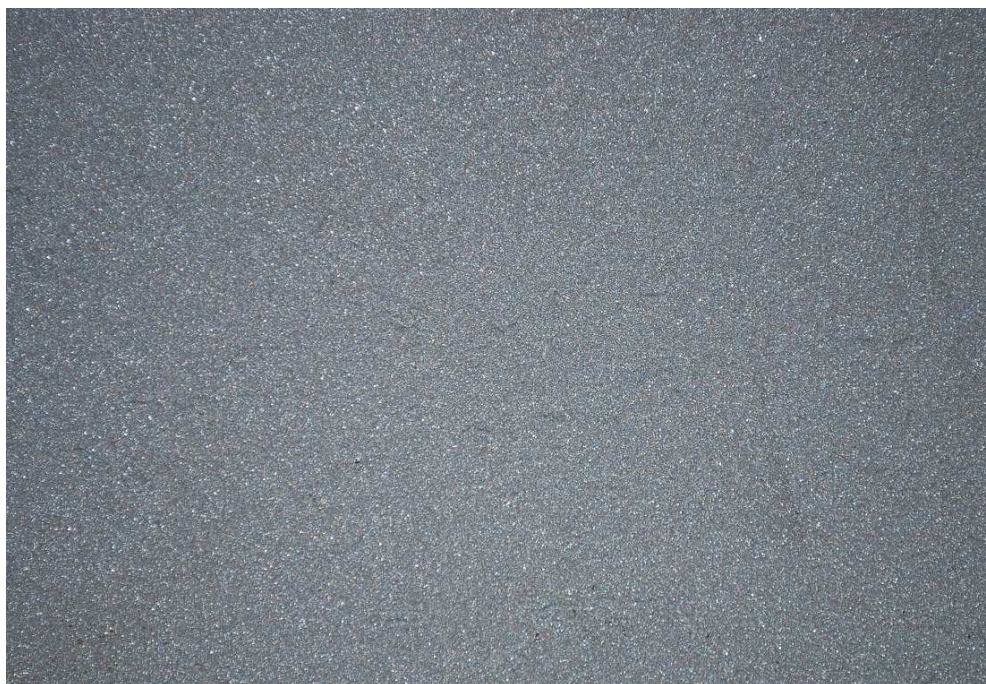
Obr. 9.2.5 Přehled modelového profilu povrchu

Chemické vlastnosti vzorku ATMOFIX S355J2W jsou uvedeny- v tab. 9.3.

Tab. 9.3- Chemický obsah prvků ATMOFIX S355J2W

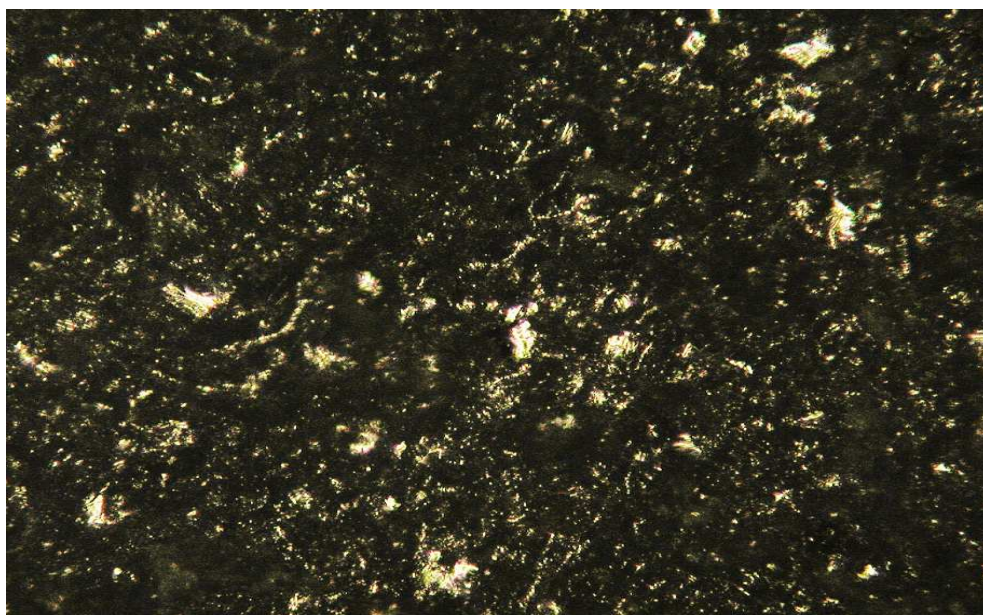
Prvek (obsah jednotlivých prvků v hm. %)	%
C	0,146
Mn	1,40
Si	0,36
P	0,02
S	0,01
Cu	0,30
Ni	0,03
Cr	0,50
Mo	0,005
V	0,004
Ti	0,003
Zr	-
Nb	-
Al	0,033
N	0,006

Na obr. 9.3.1 snímek materiálu povrchu plechu ATMOFIX S355J2W.



Obr. 9.3.1 Fotografický záznam povrchu materiálu ATMOFIX S355J2W

Na obr. 9.3.2 je záznam povrchu materiálu zaznamenaný mikroskopem NEOPHOT 2 se 200 násobným zvětšením.



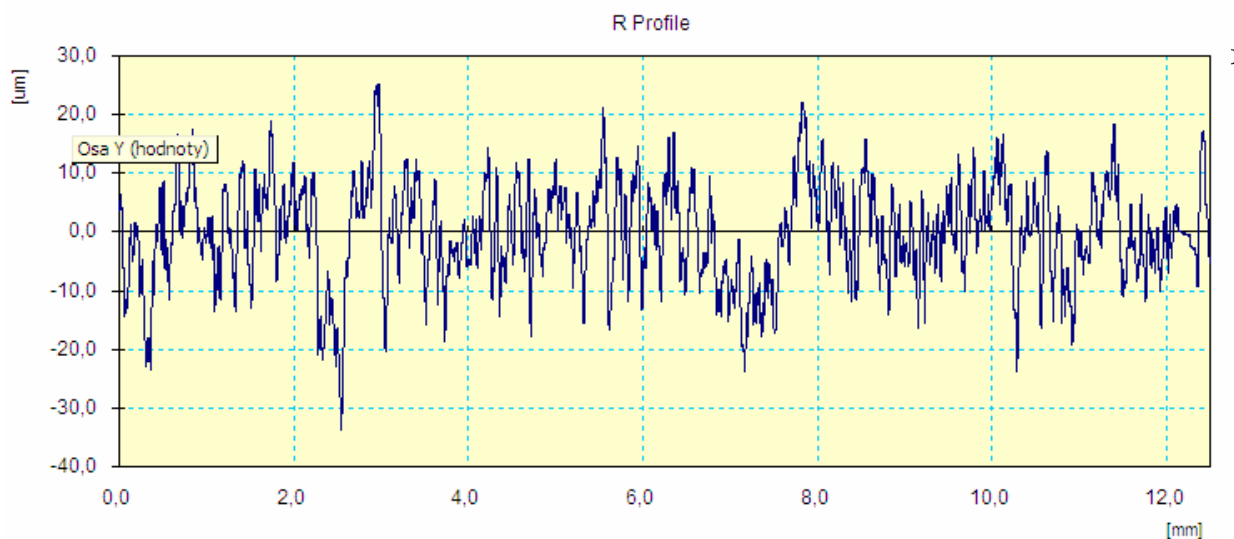
Obr. 9.3.2 ATMOFIX S355J2W zvětšeno 200x

V tab. 9.3.3 jsou zaznamenána jednotlivá měření a dosažené hodnoty materiálu ATMOFIX S355J2W

Tab. 9.3.3 - Naměřené drsnosti ATMOFIX S355J2W

Parametry drsnosti (ATMOFIX)									
Počet měření	Ra	Ry	Rz	Rq	Rt	Rp	Rv	Rku	Rlo
	[μm]	[μm]	[μm]	[μm]	[μm]	[μm]	[μm]	[-]	[mm]
1	6,67	43,5	33,17	8,25	52,38	19,17	24,33	2,76	2,742
2	6,37	43,98	32,63	8,06	49,63	19,66	24,31	3,16	2,746
3	6,72	53,88	39,94	8,9	68,99	26,26	27,62	4,04	2,763
4	6,9	53,45	37,06	9,02	67,28	20,98	32,47	3,85	2,757
5	6,67	45,5	32,85	8,4	58,86	21,12	24,38	3,18	2,733
Σ	6,666	48,062	35,13	8,526	59,428	21,438	26,622	3,398	2,7482

Na obr. 9.3.4 je záznam vyhodnocení modelového profilu zaznamenaného drsnoměrem Mitutoyo Surftest – 301 použitého k měření drsnosti ATMOFIX S355J2W.



Obr. 9.3.4 Přehled modelového profilu povrchu

9.3 Odhad počtu homogenních částí ve tvaru kuliček

Cíl: Z naměřených hodnot drsnosti povrchů (ATMOFIX S355J2W a KOSMALT E 300T) nanesených do **tab. 9.3.3** a **tab. 9.2.4** se pokusit odhadnout počet nanočástic, které se teoreticky vejdou do všech výstupků a prohlubní na ploše 100x150mm.

Předpoklady: Nanočástici považujeme za homogenní kouli o daném průměru. Každý výstupek resp. prohlubeň lze aproximovat (nahradit) rotačním kuželem.

Obecně: Pomocí počtu přechodů z kladných hodnot do záporných a opačně stanovím počet výstupků resp. prohlubní. Počet všech přechodů je roven součtu všech výstupků a všech prohlubní. Počet výstupků je roven počtu prohlubní. Tzn. počet výstupků resp. prohlubní je roven polovině počtu přechodů. Dále z tabulky bylo nutné si vypočítat průměrnou výšku hodnot naměřených nad povrchem (hladina nula) a pod povrchem. Tato hodnota poslouží ve výpočtech jako výška průměrného výstupku resp. prohlubně. Vzhledem k tomu, že naším cílem je výstupky resp. prohlubně nahradit kuželem, potřebujeme ještě průměrnou šířku kužele. Tu stanovíme jako podíl měřené rozvinuté délky a počtu přechodů (tj. počet výstupků a prohlubní dohromady).

Následně vypočteme objem takovýchto kuželů a podělíme objemem nanočástice.

Pro výpočet počtu nanočástic na ploše musíme ještě vypočítat počet kuželů na ploše.

Postup: Pro vzorek *ATMOFIX S355J2W* (kužel na ploše .xls. list 4).

Z tabulky jsem stanovil počet přechodů 227 (pomocí funkce signum). Z toho počet prohlubní resp. výstupků je roven $227/2=113,5$. Po zaokrouhlení 114. Průměrná šířka je tedy rovna $12,5/227=0,05507\text{mm}=55,07\mu\text{m}$. Dále jsem spočítal průměrnou výšku hodnot naměřených nad povrchem $6,42\mu\text{m}$ a pod povrchem $-6,88\mu\text{m}$. Objem průměrného výstupku resp. prohlubně nahradím kuželem o vypočtené výšce a šířce.

$$\text{-objem průměrného výstupku} = V_{\text{prům.kužel H}} = 1/3 \cdot \pi \cdot 6,42^2 \cdot 55,07 \mu\text{m}^3 = 5099,2 \mu\text{m}^3.$$

$$\text{-objem průměrné prohlubně} = V_{\text{prům.kužel D}} = 1/3 \cdot \pi \cdot 6,88^2 \cdot 55,07 \mu\text{m}^3 = 5464,19 \mu\text{m}^3$$

Objem nanočástice nahradím objemem koule o daném průměru.

$$\text{Koule o průměru } 0,4 \mu\text{m} \text{ má objem } V_{K(0,4)} = 4/3 \cdot \pi \cdot (0,4/2)^3 = 0,03351 \mu\text{m}^3.$$

Koule o průměru 3 μm má objem $V_{K(3)} = 4/3 \cdot \pi \cdot (3/2)^3 = 14,13716 \mu\text{m}^3$.

Počet nanočástic ve výstupku resp. prohlubně po zaokrouhlení.

$$n_{H_0,4} = V_{\text{prům.kužel H}} / V_{K(0,4)} = 152168 \text{ kusů.}$$

$$n_{D_0,4} = V_{\text{prům.kužel D}} / V_{K(0,4)} = 163060 \text{ kusů.}$$

$$n_{H_3} = V_{\text{prům.kužel H}} / V_{K(3)} = 361 \text{ kusů.}$$

$$n_{D_3} = V_{\text{prům.kužel D}} / V_{K(3)} = 387 \text{ kusů.}$$

Na šířku 100mm se vejde $100/12,5 \cdot 114 = 912$ kuželů. Na délku 150mm se vejde $150/12,5 \cdot 114 = 1368$ kuželů.

Celkový počet takových kuželů (tj. výstupků resp. prohlubní) na ploše 100x150mm je tedy roven **912.1368 = 1 247 616 kusů**. Počet nanočástic ve výstupcích resp. v prohlubních na této ploše lze tedy odhadnout jako součin počtu kuželů a počtu nanočástic v průměrném výstupku resp. v prohlubni.

$$N_{H_0,4} = 1247616 \cdot 152168 = 189847275807 \text{ kusů.}$$

$$N_{D_0,4} = 1247616 \cdot 163060 = 203436283868 \text{ kusů.}$$

$$N_{H_3} = 1247616 \cdot 361 = 450008358 \text{ kusů.}$$

$$N_{D_3} = 1247616 \cdot 387 = 482219340 \text{ kusů.}$$

V tab. 9.3.5 je znázorněno kolik se teoreticky vleze na plochu 100x150 mm počet nanočástic (kuliček) pro ATMOFIX S355J2W a KOSMALT E 300 T.

Tab. 9.3.5 Počet nanočástic na ploše 100x150 mm

Nanočástice o průměru 0,4 μm a 3 μm	ATMOFIX S355J2W	KOSMALT E 300 T
N_H 0,4 (počet kusů kuliček)	189847275807	254860540678
N_D 0,4 (počet kusů kuliček)	203436283868	239874397407
N_H 3 (počet kusů kuliček)	450008358	604113874
N_D 3 (počet kusů kuliček)	482219340	568591164

Poznámka: Jednotlivé výpočty spolu s tabulkou naměřených hodnot viz. příloha (CD-Rom). Pro další vzorky je postup analogický.

10. Shrnutí výsledků experimentální práce

V experimentální části práce byly vyhodnoceny drsnosti povrchu dodaných vzorků z materiálu a to ATMOFIX S355J2W a KOSMALT E 300T. Z výsledků měření dosažených hodnot byly zjištěny u materiálu ATMOFIX S355J2W nižší naměřené drsnosti povrchu. Součástí této práce byl proveden mnou zvolený propočet možného množství nanočástic k zaplnění jednotlivých nerovností povrchů.

Mnou zvolený postup může posloužit jako návod k lepšímu odhadu nanočástic, kterým je možné dosáhnout lepší aproximací výstupků resp. Prohlubní, např. interpolací polynomem, jenž by rotoval kolem své vlastní osy.

11. Závěr

Bakalářská práce se zabývá studiem vstupních surovin na podkladový materiál a je rozdělena na teoretickou a praktickou část.

V teoretické části jsou popsány poznatky teorie vzniku pigmentů, rozborů nátěrových hmot, vlastnosti povrchu materiálů a nový vědní obor nanotechnologie částic. Z výše uvedených teoretických poznatků se jeví, že velikost a rozmístění částic (pigmentů) v nátěrových hmotách významně ovlivňují konečné vlastnosti nátěru a to jak jeho mechanické vlastnosti, tak jeho barevnou skladbu.

Každý nátěrový systém vyžaduje určitou drsnost povrchu, která zaručuje dokonalou adhezi nátěrů k podkladu a tím kvalitu aplikovaného nátěrového systému.

Vědní obor nanotechnologie jako „*nová věda*“ dává velké možnosti použití ve všech odvětvích a v oblasti barev nekonečné možnosti využití výzkumu v oblasti speciálních, ekologicky bezproblémových pigmentů, splňujících co nejpřísnější kritéria, plnících širokou paletu nových funkcí mimo obvyklou ochranu.

Praktická část navazuje na teoretickou část. V praktické části byla prováděna měření drsnosti povrchu, na typech oceli jakosti ATMOFIX S355J2W a KOSMALT E 300T. Výsledky dosažených měření jsou vyhodnoceny a zpracovány v tabulkové části bakalářské práce.

Teoreticky byl proveden výpočet ideálního stavu zaplnění nerovnosti povrchu ocelových materiálů, tzv. mrtvého objemu. Pro výpočet byla zvolena homogenní kulička o zadaném průměru 400nm a 3 μ m. Tento teoretický propočtení může sloužit k odhadu množství nanočástic v nátěru tak, aby bylo dosaženo ideálního stavu adheze nátěru k povrchu ocelových materiálů a jeho vlastností.

Dosažené výsledky vykazovaly rozdílné naměřené hodnoty vzhledem k použitým jakostem materiálů. U materiálu ATMOFIX S355J2W byly naměřeny nižší hodnoty drsnosti povrchu dodaných vzorků.

Zvolený teoretický postup výpočtu může posloužit jako návod k lepšímu odhadu množství nanočástic pigmentů, aditiv a plniv v nátěrové hmotě. Interpolací polynomem, jenž by rotoval kolem své vlastní osy, je možné dosáhnout lepší aproximací výstupků resp. prohlubní. V našem případě bylo počítáno s nanočásticemi ve tvaru kuličky, ale ve skutečnosti může mít jiný tvar a tím s vazbou vliv na adhezi nátěrové hmoty. Další propočty a výsledky získané měřením je možno považovat za věrohodné, a tím použitelné pro další interpretaci,

pokud budou pečlivě odebrány vzorky a prováděno měření v různém časovém rozmezí za působení simulace různých vlivů agresivity prostředí.

Studium a vývoj nátěrových systémů s použitím nanočástic dále pokračuje a je trendem současné doby.

Seznam použité literatury

- [1] MOHYLA, M.: *Technologie povrchových úprav kovů*. Ostrava: VŠB-Technická univerzita Ostrava, 2000. 156 s. ISBN 80-7078-953-0.
- [2] Podjuklová, J.: *Speciální technologie povrchových úprav I*. Ostrava: VŠB-Technická univerzita Ostrava, 1994. 76 s. ISBN 80-7078-235-8.
- [3] Kubátová, H.: *Nátěry kovů*. Praha: Grada Publishing, spol. s.r.o., 2000. 104 s. ISBN 80-247-9035-1
- [4] Šimůnková, E.: *Pigmenty, barviva a metody jejich identifikace*. VŠCHT Praha, 1993, ISBN 80-7080-194-8.
- [5] Šimůnková, E.: *Pigmenty*. Praha. 1999, ISBN 80-902668-1-9
- [6] Barabaszová, K.: *NANOTECHNOLOGIE A NOMATERIÁLY*. Ostrava: VŠB-Technická univerzita. ISBN 80-248-1210-X.
- [7] Bumbálek, B.; Odvody, V.; Ošťádal, B.: *Drsnost povrchu*. SNTL 1989
- [8] Šulcová, P.: *Vlastnosti anorganických pigmentů a metody jejich hodnocení*. Univerzita Pardubice, Pardubice 2000.
- [9] Rožan, J.; Vaníček, O.: *Pigmenty, práškové barvy*, SNTL Praha, 1959.
- [10] Trojan, M.; Kalenda, P.; Šolc, Z.: *Technologie anorganických pigmentů*, Univerzita Pardubice, 1992.

WEBOVÉ STRÁNKY NA INTERNETU:

- [11] *Povrchy povlaků* [online]. [cit. 2009-20-10]. Dostupné na WWW: http://www.ksp.tul.cz/cz/kpt/obsah/vyuka/stud_materialy/spt/povrchy%20povlaku.pdf.
- [12] *Způsoby hodnocení materiálu z hlediska pórovitosti* [online]. [cit. 2009-20-10]. Dostupné na WWW: http://fmmi10.vsb.cz/635/dokumenty/pdf/materialy_pro_studenty/keramicke_materialy_cviceni.pdf.
- [13] *Pigmenty* [online]. [cit. 2009-20-10]. Dostupné na WWW: <http://www.jergym.hiedu.cz/~canovm/barva/a/p.htm>.
- [14] *Minerální pigmenty a barviva* [online]. [cit. 2009-20-10]. Dostupné na WWW: http://geologie.vsb.cz/loziska/suroviny/pigmenty_barviva.html.
- [15] Čejka, J.: *Microsoft PowerPoint - 2008 NANO Škola.PPT* [online]. [cit. 2009-20-10]. Dostupné na WWW: http://www.jh-inst.cas.cz/3nastroje/data/dokument/soubor/Cejka_lecture_presentation_LS2008.pdf.

